Beiträge

zur

Kenntnis der Carbeniumsalze.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn.

Von

Ralph Dinklage

aus Köln-Mühlheim.

BONN 1930.

Druck: L. Neuendorff, Bonn, Franziskanerstr. 1a

Referent: Prof. Dr. W. Dilthey.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

In Dankbarkeit meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis.

I. Iſt Waſſer als unentbehrlicher Beſtandteil in Farbſalzen vorhanden? 5
Verſuchsergebniſſe 13

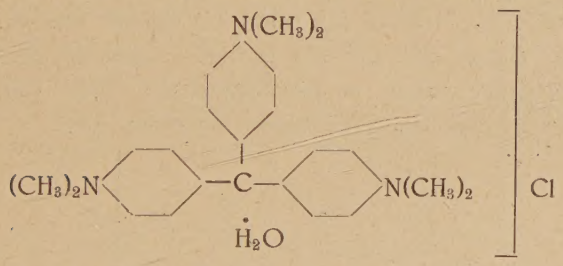
II. Neue Farbſtoffe der Anilinblaureihe 24
Verſuchsergebniſſe 28

III. Chalkone des 4-Nitrophenthiolacetophenons 40
Verſuchsergebniſſe 42

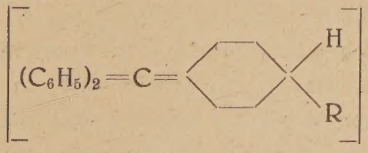
Es iſt mir ein Bedürfnis, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Profeſſor Dr. W. Dilthey, an dieſer Stelle meinen herzlichſten Dank auszuſprechen für die vielſeitigen Anregungen und die freundliche Unterſtützung, welche er mir im Verlauf dieſer Arbeit angedeihen ließ.

I. Iſt Waſſer als unentbehrlicher Beſtandteil in Farbſalzen vorhanden?

Es iſt bekannt, daß viele Farbſalze, vorwiegend natürlich die waſſerlöslichen, in feſtem Zuſtand überſchüſſiges Waſſer, ſogenanntes Kriſtallwaſſer enthalten, welches unter Umſtänden, z. B. beim Malachitgrün, Parafuchſin und Kryſtallviolett ſo feſt gebunden iſt, daß es nicht ohne Zerſtörung der Molekel ausgetrieben werden kann. Aus dieſem Grunde iſt man häufig verſucht geweſen, das Waſſer als integrierenden Beſtandteil des Molekülſ zu betrachten, es alſo in die Formulierung eines Farbſalzes einzubeziehen. Solche Verſuche ſind jedoch ſtets mit Gegenbeweiſen abgelehnt worden, am gründlichſten wohl von Bayer und Villiger in ihrer bekannten Unterſuchung über „Dibenzalaceton und Triphenylmethan“ [1]). Trotzdem tauchen immer wieder Verſuche auf, Farbſtoff-Formeln mit Waſſer zu formulieren, ſo neuerdings von Fierz und Köchlin [2]), welche für das Kryſtallviolett folgende Formel zulaſſen:



oder Lifſchitz und Girbes [3])

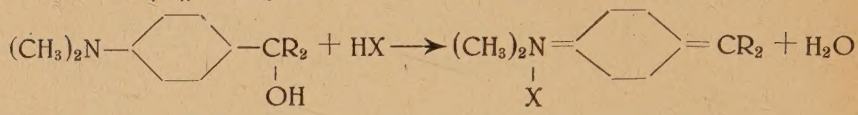


[1]) A. Baeyer und V. Villiger, B. 37, 2861 (1904),

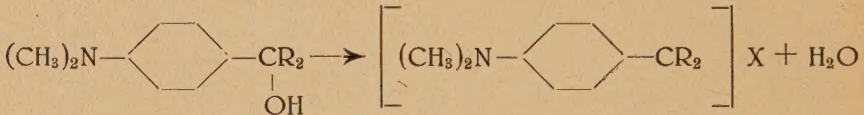
[2]) E. Fierz und H. Köchlin, Helv. chim. Acta 1, 218 (1918).

[3]) J. Lifſchitz und Girbes, B. 61, 1482 (1928); vergl. auch Recsei, B. 60, 2382 (1927).

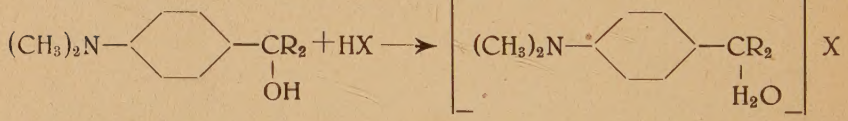
Nach dieſen Autoren würde alſo die meiſtübliche Formulierung der Farbſtoffbildung aus Carbinol und Säure z. B.



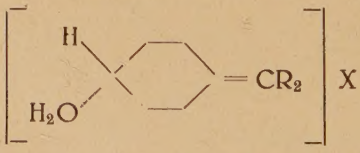
oder ionogen geſchrieben:



keine Gültigkeit mehr haben, ſondern es müßte ſich hierbei ein Aquoſalz bilden,



das Waſſer alſo im inneren Gefüge des Farbions bleiben, ob an der angegebenen Stelle oder einer anderen möge vor der Hand unerörtert ſein. Jedoch ſoll nicht unerwähnt bleiben, daß die chinoide Schreibweiſe für die Farbſalze dadurch gerettet wird, daß die Waſſermolekel in die Paraſtellung eines chinoid oder chinolid verwandelten Benzolkerns verwieſen wird.



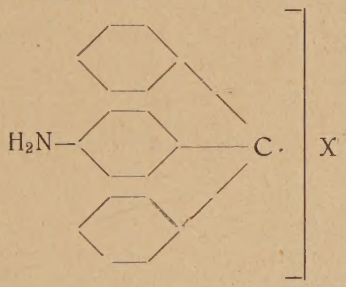
Es war demgegenüber unſere Aufgabe, noch einmal unter Benutzung der vorliegenden Literatur und experimenteller Ergänzung etwa vorhandener Lücken, zu zeigen, daß in der Tat in jeder Farbſtoffklaſſe (es handelt ſich hier nur um ſolche Farbſtoffe, die als ausgeſprochene Farbſalze — Carbenium- oder Ameniumfarbſalze [1]) — bekannt ſind) waſſerfreie Salzvertreter erhalten werden können, ohne daß ſich dabei zwiſchen waſſerfreiem und

[1]) W. Dilthey und R. Dinklage, B. 52, 1836 (1929).

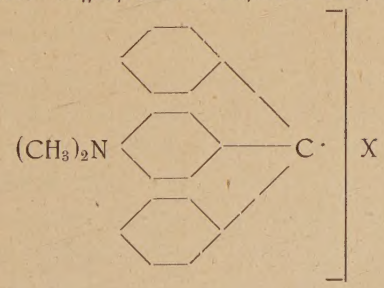
wasserhaltigem Farbsalz ein wesentlicher Unterschied, insbesondere in Bezug auf die Farbe, auftut.

Schon in der älteren Literatur finden sich eine Reihe der hauptsächlichsten Farbsalze wasserfrei charakterisiert, welche in dieser Arbeit durch einige ebenfalls durchanalysierte wasserfreie Farbsalze eine Ergänzung erfahren.

Aus der Gruppe der Monoaminotriphenylcarbeniumsalze sei zunächst das Pikrat des p-Amino-Triphenyl-Carbinols erwähnt, welches nach der Vorschrift von Baeyer und Villiger [1]) als wasserfreies Farbsalz erhalten werden kann (X = Pikration).



Das durch Schütteln der Benzollösung des Carbinols mit 70%iger Überchlorsäure erhaltene Perchlorat (X = ClO_4)· sei ebenfalls als wasserfreies Farbsalz hier erwähnt [2]). Dem Pikrat [3]) des p-Dimetylaminotriphenylcarbinols kommt gleichfalls die Struktur eines wasserfreien Farbsalzes zu (X = Pikrat).

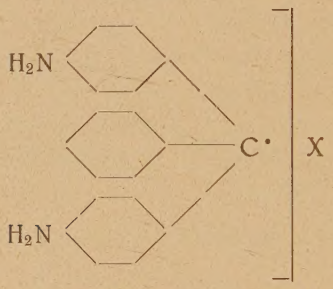


[1]) A. Baeyer und V. Villiger, Bd. 37, 2863 (1904).

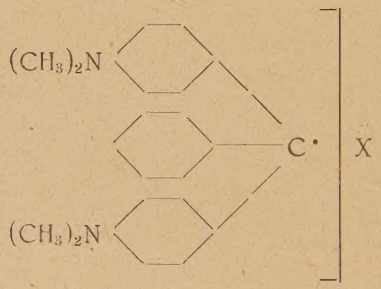
[2]) Die Angaben hierüber sind der Dissertation von O. Reeh, Bonn 1925, entnommen.

[3]) W. Dilthey und R. Dinklage, l. c.

Von den Diamino-Triphenylcarbeniumſalzen finden wir bei Baeyer und Villiger [1]) das Döbner'ſche Violett erwähnt, deſſen Pikrat und Chlorid die beiden Forſcher waſſerfrei erhielten (X = Pikr. oder Cl.).



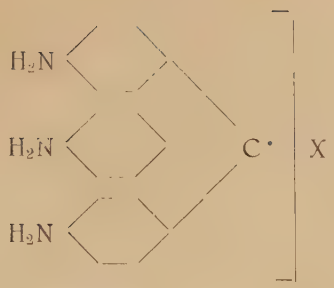
Das einzige bisher bekannt gewordene waſſerfreie Salz des Malachitgrüns



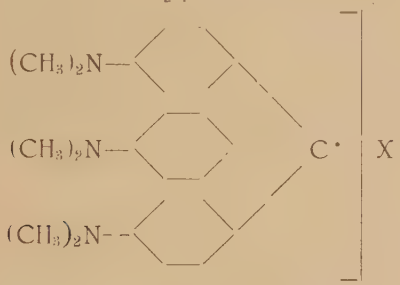
iſt das von Döbner [2]) analyſierte Pikrat (X = Pikrat), dem im experiment. Teil dieſer Arbeit das gleichfalls waſſerfreie Perchlorat (X = ClO_4) angeſchloſſen wird. Ebenfalls zu dieſer Gruppe zählt das Brillantgrün, welches, wie nachſtehend beſchrieben, als waſſerfreies Perchlorat dargeſtellt wird (ſ. experim. Teil). Über waſſerfreie Salze des Pararosanilins, alſo eines Triamino-Triphenylcarbeniumſalzes

---

[1]) A. Baeyer und V. Villiger, l. c.
[2]) O. Döbner, B. 11, 1238 (1878).

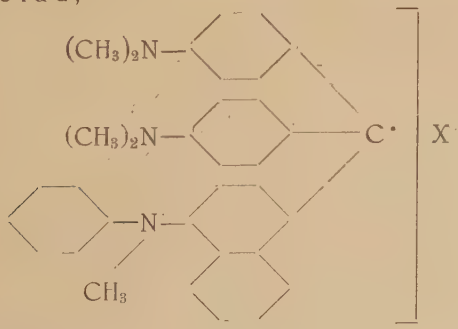


finden ſich zwar im Schrifttum keine Angaben, doch wird dieſe Lücke im folgenden durch Darſtellung eines waſſerfreien, nicht hygroskopiſchen Perchlorates ausgefüllt. Für das gleichfalls dieſer Gruppe angehörende Kryſtallviolett



finden wir bei A. W. Hofmann [1]) eine vollſtändige Analyſe des waſſerfreien Chlorids (X = Cl) und fügen zur Ergänzung ein waſſerfreies Perchlorat hinzu ($X = ClO_4$) (ſ. exp. Teil).

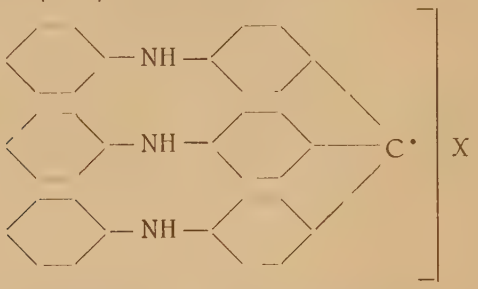
Ein weiteres zur Fuchſinreihe gehöriges Farbſalz iſt das Viktoriablau,



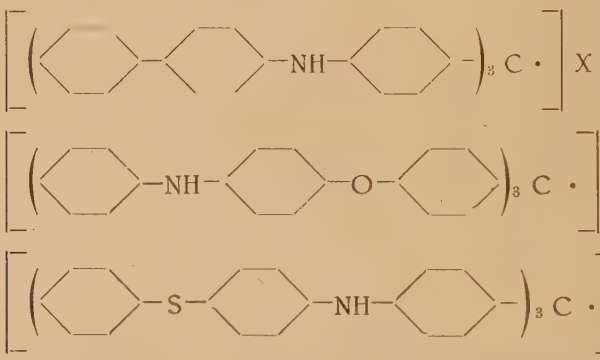
[1]) A. W. Hofmann, B. 18, 768 (1885).

von welchen zwei Handelsarten, das Viktoriablau B und das Viktoriablau IV R, beide als Chloride (X = Cl) in einer Arbeit von Nathanson und P. Müller [1]) analytiſch unterſucht und waſſerfrei befunden wurden. Im experiment. Teil wird ein waſſerfreies Perchlorat ($X = ClO_4$) angeſchloſſen.

Waſſerfrei ſind ferner die Salze des Anilinblaus



(X = Cl), die Hausdörfer [2]) analyſiert hat und die im zweiten Teil dieſer Arbeit beſchriebenen neuen Farbſtoffe der Anilinblaureihe (X = Cl)



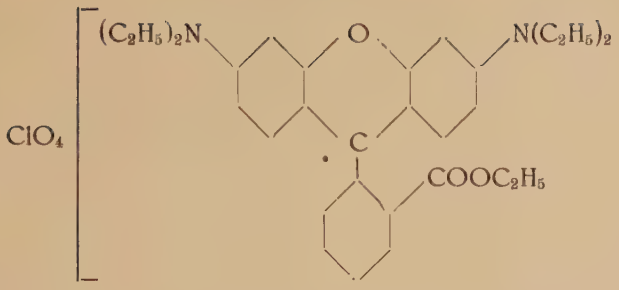
welche ſich in Bezug auf Waſſerfreiheit den Salzen des Anilinblaus zur Seite ſtellen.

Als Vertreter der Xantheniumſalzreihe wurde das Rhodamin-Perchlorat

---

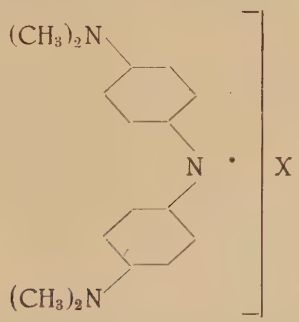
[1]) M. Nathanson und P. Müller, B. 22, 1890 (1889).

[2]) A. Hausdörfer, B. 23, 1964 (1890), ſiehe auch A. W. Hofmann, A. 132, 160 (1864).

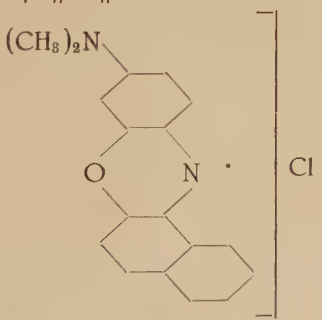


erhalten und, wie die im folgenden analytiſch ermittelten Daten zeigen, waſſerfrei gewonnen. Die ſpektroskopiſch unterſuchten Löſungen des 1 Mol Kriſtallwaſſer enthaltenden und waſſerfreien Salzes wieſen Übereinſtimmung auf (ſ. exp. Teil).

In der Reihe der Azeniumſalze wurde von Bindschedler [1]) das Zink- und Queckſilberchloriddoppelſalz ſeines „Grüns“

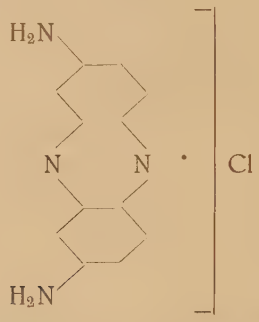


vollſtändig durchanalyſiert und ohne Waſſergehalt befunden. Das ebenſo zu dieſer Farbſtoffklaſſe zählende Meldola Blau [2])



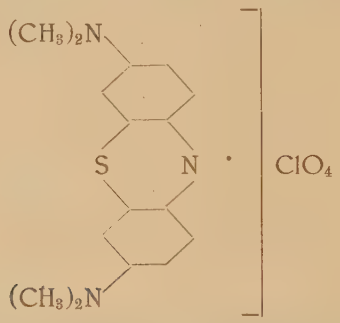
[1]) R. Bindschedler, B. 16, 865 (1883).
[2]) R. Meldola, Journ. chem. Soc. London 39, 37 (1881).

wurde von Meldola als Chlorid eingehend unterſucht und kann wie die Salze des Phenosafranins,



welche ihre analytiſche Unterſuchung Nietzky [1]) verdanken, als waſſerfreies Salz hier angereiht werden.

Zur Vervollſtändigung ſei noch ein Derivat der Thiazeniumſalze, das Methylenblau angeführt.



Auch bei dieſem ſind waſſerfreie Verbindungen bisher nicht bekannt geworden; ſo erweiſt denn das im nachſtehenden angeführte Perchlorat (ſ. experim. Teil) das Vorhandenſein beſtändiger waſſerfreier Farbſalze auch innerhalb dieſer Farbſtoffklaſſe.

Zuſammenfaſſung.

Es wurde nachgewieſen, daß es in allen Farbſtoffklaſſen der ſogenannten baſiſchen Farbſtoffe waſſerfrei zu erhaltende Farbſalze gibt, die ſich von den kriſtallwaſſerhaltigen in der Farbe nicht

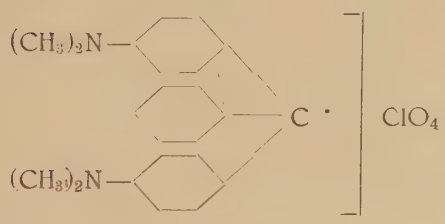
[1]) R. Nietzky, B. 16, 464 (1883).

unterſcheiden. Hieraus iſt zu ſchließen, daß bei den zahlreichen Farbſalzen, welche mit Waſſer kriſtalliſieren, dieſes Kriſtallwaſſer für die Farbe ohne weſentliche Bedeutung iſt. Da die Farbnuance bei der Auflöſung gegenüber derjenigen des feſten Salzes keine für das Auge erkennbare Veränderung erleidet, iſt es abwegig, anzunehmen, daß bei der Auflöſung eine Einwirkung des Löſungsmittels auf das Farbion ſtattfindet.

Damit erledigen ſich alle Verſuche, die Formulierung eines Farbſalzes vom Löſungsmittel abhängig zu machen.

Verſuchsergebniſſe.

Malachitgrün-Perchlorat.



Darſtellung:

10 g Farbſtoffchlorid oder Farbſtoffchlorzinkdoppelſalz der üblichen Handelsware werden in 100 ccm Eiseſſig gelöſt. Dieſe Löſung verſetzt man mit 800 ccm Waſſer. Die ſo gewonnene ca. 1 %ige Farbſtoffllöſung wird zum Sieden erhitzt und mit einer Löſung von 10 g Natr.-Perchlorat in 100 ccm Waſſer verſetzt. Meiſt ſofort als obenauf ſchwimmendes violettes Öl, welches beim Abkühlen kriſtalliniſch erſtarrt, ſonſt nach dem Erkalten als fein kriſtalliner Niederſchlag, wird das Malachitgrün-Perchlorat in guter Ausbeute erhalten.

Das Umkriſtalliſieren des Salzes erfolgt auf folgende Weiſe: Das Perchlorat wird in der eben ausreichenden Menge Eiseſſig gelöſt und mit wenig Waſſer bis zur beginnenden Ausfällung verſetzt. Man erhitzt und gibt in der Hitze ſo viel Äthylalkohol zu, bis alles reſtlos in Löſung gegangen iſt und erhält dann nach

dem Erkalten gut ausgeprägte blaugrüne Kriſtallnadeln mit Metallglanz vom Schmp. gegen 200° u. Zerſ.

Der Strich auf Ton iſt ein ſtumpfes Dunkelgrün.

Analyſen:

H_2O-Beſtimmung:

Beim Trocknen im Trockenſchrank (bei 110°) ergab ſich keine Gewichtsabnahme.

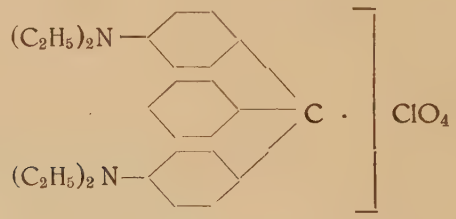
CH-Beſtimmung:

0,1985 g Subſt. (abſ. trock.) gaben:
0,4676 g CO_2 und 0,1085 g H_2O.
0,1607 g Subſt. (abſ. trock.) gaben:
0,3776 g CO_2 und 0,0880 g H_2O.

Ber. für $C_{23}H_{25}N_2ClO_4$ (M. G. 428,7):	Gefunden:
C = 64,23%	64,25%, 64,07%
H = 5,84%	6,12%, 6,13%.

Das Perchlorat fällt demnach aus waſſerhaltigen Löſungsmitteln als waſſerfreies Salz aus.

Brillantgrün-Perchlorat.



Darſtellung:

Die Darſtellung erfolgt aus dem Farbſtoffchlorid, wie beim Malachitgrün-Perchlorat beſchrieben. Je nach der Art des Umkriſtalliſierens wurden zwei Modifikationen des Farbſalzes erhalten. Verfährt man beim Umkriſtalliſieren wie oben beim Malachitgrün, ſo gelangt man zu einer beſtändigen grünen Form. Dieſe bildet blaugrüne, flache Nädelchen mit dunkelgrünem, ſtumpfem Tonabſtrich (etwas heller als beim Malachitgrün-Perchlorat).

Schmp. 183° u. Zerſ.

Eine unbeständige violette Modifikation wurde aus der grünen durch Umkristallisieren aus Eisessig und gründlichem Nachwaschen mit Äther erhalten. Diese gut ausgeprägten, auch im Bruch tief violetten Kristalle sind einige Tage haltbar. Allmählich findet von selbst der Übergang in die beständige grüne Salzform statt. Durch Erhitzen wird die Umwandlung beschleunigt, wobei intensiver Geruch nach Eisessig auftritt. Bei diesem Umwandlungsvorgang wurde eine Gewichtsabnahme festgestellt, welche einen konstanten Wert erreichte, wenn alles in die grüne Form übergegangen war.

Bestimmung der Gewichtsabnahme: (Trockenschrank, violette Modifikation bei 110^0)

0,4356 g Subst. . . . 0,0489 g Gew.-Verl.

Gew.-Verlust: 11,23 %.

Leider läßt dieser Wert keine Formulierung über ganze oder Bruchteile von Essigsäuremolekülen zu. Wahrscheinlich liegt lediglich eine Essigsäuredurchtränkung der Substanz vor, wobei durch die Verschiedenheit der Absorption und Lichtbrechung zwischen essigsäurefreiem und essigsäurebehaftetem Salz die unterschiedliche Farbe zu erklären wäre. Eigenartig ist die Erscheinung, daß die Umwandlung bei einem „Substanzhaufen" von innen nach außen und nie von außen nach innen vor sich geht, wie man bei fortschreitender Verdunstung der Essigsäure erwarten sollte. Der Strich auf Ton der violetten Modifikation ist dunkelviolett mit metallischem Glanz. Ähnliche Erscheinungen zeigt das Malachitgrün-Perchlorat, jedoch bei weitem nicht so ausgeprägt. Hier erfolgt die Umwandlung in die grüne Modifikation schon bei Zimmertemperatur an der Luft im Verlauf weniger Stunden.

Analysen (grüne Modifikation):

(105^0 im Vakuum über P_2O_5)

H_2O-Bestimmung: (Mikrobest. d. Institt. f. Feinchemie)

4,890 mg Subst. . . . 0,582 mg Gew.-Verl.

H_2O = 11,9 %

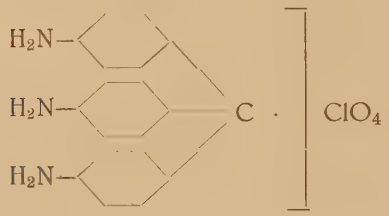
Beim Trocknen zeigte sich ein schwach kristallines Sublimat an der Wandung des Mikroexsikkators.

CH-Beſtimmung: (Mikrobeſt. d. Inſtit. f. Feinchemie) 4,308 mg Sbſt. (abſ. trock.) gaben:
(Spur Reſt) 10,440 mg CO_2 und 2,65 mg H_2O.

Ber. für $C_{27}H_{33}N_2ClO_4$ (M. G. 484,7):	Gefunden:
C = 66,85 %	66,09 %
H = 6,86 %	6,88 %.

Die Analyſe beweiſt die Beſtändigkeit des waſſerfreien Salzes.

Pararosanilin-Perchlorat.



Darſtellung:

Ausgehend vom Farbſtoffchlorid geſchieht Darſtellung und Umkriſtalliſieren wie beim Malachitgrün-Perchlorat beſchrieben.

Das Farbſalz bildet feine, dunkelrote Kriſtallnadeln mit grünem Glanz. Der Strich iſt ein ſtumpfes Dunkelrot mit grünem Schimmer.

Schmp. in auf 280° vorgewärmten Berlblock geg. 317° explosionsartig.

Analyſen:

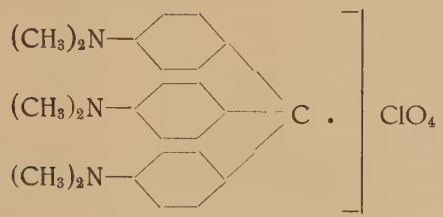
H_2O-Beſtimmung: (Mikrobeſt. d. Inſtit. f. Feinchemie) Die Subſtanz zeigte beim Trocknen keinen Gew.-Verl.

CH-Beſtimmung: (Mikrobeſt. d. Inſtit. f. Feinchemie) 5,010 mg Sbſt. (abſ. trock.) gaben:
(Spur Reſt) 10,800 mg CO_2 und 2,04 mg H_2O.

Ber. für $C_{19}H_{18}N_3ClO_4$ (M. G. 387,6)	Gefunden:
C = 58,82 %	58,80 %
H = 4,6 %	4,60 %.

Auch dieſes Farbſalz kriſtalliſiert demnach aus waſſerhaltigen Löſungsmitteln von vorneherein waſſerfrei aus.

Kryſtallviolet-Perchlorat.



Darſtellung:

Die Darſtellung des Salzes aus dem Chlorzinkdoppelſalz erfolgt wie bei Malachitgrün-Perchlorat beſchrieben. In dieſem Falle ſcheidet ſich das Perchlorat nicht kriſtalliniſch, ſondern amorph ab. Das Umkriſtalliſieren geſtaltete ſich ziemlich ſchwierig. Man löſt in Eiseſſig, läßt dieſen zum Teil verdunſten und wäſcht den reſtlichen Eiseſſig mit abſ. Äther aus. So werden grünlich glänzende, violette feinſte Nädelchen erhalten.

Schmp. 239—240°.

Analyſen:

H_2O-Beſtimmung: (elektr. Trockenſchrank bei 150°)

0,1152 g Sbſt. nach 28 Std. 0,0031 g Gew.-Verl.

0,1308 g Sbſt. nach 6 Std. 0,0028 g Gew.-Verl.

H_2O = 2,7%; H_2O = 2,14%.

CH-Beſtimmung: (Mit Sand gemiſcht)

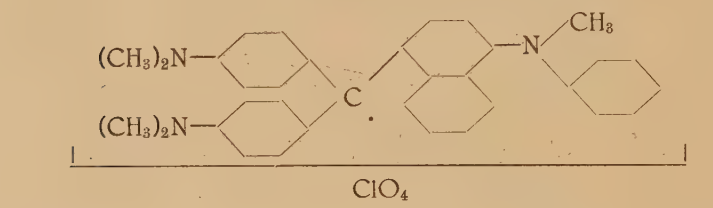
0,1136 g Sbſt. (2,7% H_2O-Gehalt) gaben:
0,2582 g CO_2 und 0,0768 g H_2O.

0,1118 g Sbſt. (abſ. trock.) gaben:
0,2599 g CO_2 und 0,0691 g H_2O.

Ber. für $C_{25}H_{30}N_3ClO_4$ (M. G. 471,7):	Gefunden:
C = 63,6%	63,7%, 63,4%
H = 6,4%	7,4%, 6,9%.

Die Analyse beweist die Beständigkeit dieses wasserfreien Farbsalzes und die Übereinstimmung des wasserhaltigen mit dem wasserfreien Produkt.

Viktoriablau-Perchlorat.



Darstellung:

Das aus dem Farbstoffchlorid nach der Darstellungsmethode des Malachitgrün-Perchlorats gewonnene Farbsalz konnte auch hier nur amorph erhalten werden. Nach langwierigen Versuchen gelang es, Kristalle zu erhalten. Man läßt eine Nitromethanlösung des Perchlorates eindunsten und wäscht die gebildeten Kristalle gut mit abs. Äther aus.

Die bei 120° getrockneten Kristalle bilden blaue, messingglänzende Stäbchen, die langsam erhitzt bis 360° nicht schmelzen, sich dabei aber zersetzen. Bei plötzlichem Einbringen in ein auf 320° erhitztes Bad tritt rasch Zersetzung ein.

Der Strich ist intensiv dunkelblau mit metallischem Glanz.

Analysen:

H_2O-Bestimmung: (105° Trockenschrank)

0,4631 g Sbst. nach 1 Std. 0,0228 g Gew.-Verl.

4,92 % Gew.-Verl.

Wie eine CH-Bestimmung ergab, besteht der Gewichtsverlust von 4,9 % nicht aus Wasser, sondern aus anhaftendem Nitromethan, welches aus der Umkristallisation stammt. Zur weiteren CH-Bestimmung wird die Substanz längere Zeit auf 110° im Trockenschrank erhitzt, bis Gewichtskonstanz erreicht ist.

CH-Bestimmung: (Mit Sand gemischt)

0,2609 g Sbst. (abs. trock.) gaben:

0,6669 g CO_2 und 0,1380 g H_2O.

0,1313 g Sbſt. (abſ. trock.) gaben:

0,3350 g CO_2 und 0,0695 g H_2O.

Ber. für $C_{34}H_{34}N_3ClO_4$ (M. G. 583,8):	Gefunden:
C = 69,9 %	69,7 %, 69,6 %
H = 5,87 %	5,92 %, 5,90 %.

Rhodamin-Perchlorat.

Darſtellung:

Darſtellung und Umkriſtalliſieren des Perchlorates erfolgt aus dem Chlorid wie bei Malachitgrün-Perchlorat angegeben.

Rote, geſtreckte Tafeln mit Meſſingglanz. Der Strich iſt braunrot mit metalliſch grünlichem Oberflächenglanz.

Analyſen:

Um die Unveränderlichkeit und Unzerſetzlichkeit der Subſtanz zu erweiſen, wurde die Trocknung in zwei Abſchnitten vollführt.

H_2O-Beſtimmung:

1. Abſchnitt: Im Vakuumexſikkator bei Zimmertemperatur.

2,0504 g Sbſt. nach 65 Std. 0,0294 g Gew.-Verl.

H_2O = 1,4 %.

2. Abſchnitt: Im Trockenſchrank bei 110°.

1,8264 g Sbſt. (i. 1. Abſchn. getr.) nach 3 Std. 0,0310 g Gew.-Verl.

H_2O = 1,7 %.

Geſamt-H_2O-Gehalt = 3,1 %.

Dies iſt der von der Theorie geforderte Wert für ein Molekül Kriſtallwaſſer. Daß die Subſtanz bei dieſem Trocknungsvorgang keine Veränderung erfahren hat, zeigt einerſeits die von den verſchiedenen Trocknungsſtufen gemachte Analyſe, andererſeits die vollkommene Übereinſtimmung des Farbtons der von den einzelnen Trocknungsſtufen gemachten Farſtofflöſungen.

Beim Trocknen ſelbſt zeigte ſich auch keine Farbveränderung, ſondern lediglich ein Stumpferwerden des Tons, wie man dies ja häufig beim Trocknen farbiger Subſtanzen beobachten kann.

CH-Beſtimmung 1: (Lufttrocken, H_2O-Gehalt = 3,1 %)

0,1899 g Sbſt. gaben: 0,4269 g CO_2 und 0,1132 g H_2O.

C = 61,3 % und H = 6,7 %.

Ber. auf Trockenſubſt. unter Zugrundelegung des Geſamt-H_2O-Gehaltes von 3,1 %:

C = 63,28 % und H = 6,5 %.

CH-Beſtimmung 2: (exſikkatortr., H_2O-Geh. = 1,7 %) 0,1983 g Sbſt. gaben: 0,4522 g CO_2 und 0,1172 g H_2O.

C = 62,2 % und H = 6,6 %.

Ber. auf Trockenſubſt. unter Zugrundelegung des H_2O-Gehaltes von 1,7 %:

C = 63,28 % und H = 6,5 %.

CH-Beſtimmung 3: (Abſolut trocken, H_2O-frei) 0,1280 g Sbſt. gaben: 0,2894 g CO_2 und 0,0764 g H_2O.

C = 61,7 % und H = 6,7 %.

Die zu tiefen Werte der H_2O-freien Subſtanz (CH-Beſtimmung 3) erklären ſich aus der außerordentlich großen Waſſerempfindlichkeit, wie folgender Verſuch deutlich veranſchaulicht:

Die im Trockenſchrank getrocknete abſ. trockene Subſtanz wurde über Nacht offen ſtehen laſſen.

1,6620 g Subſt. nach 14 Std. 0,0689 g Gew.-Zunahme. — H_2O-Zunahme: 4,146 %.

Um die Subſtanz abſ. trocken verbrennen zu können, wurde folgendermaßen verfahren:

Das fein gepulverte Rhodamin-Perchlorat wurde in einem Wägeröhrchen in einer Vakuumtrockenpiſtole, welche mit Toluol geheizt wurde, bei 2 mm Hg-Druck bis zur Gewichtskonſtanz getrocknet. Der ſo getrocknete Farbſtoff wird in eine mit trocknem Sand gefüllte auf 110° erhitzte Schüttelbirne heiß eingefüllt, umgeſchüttelt und in der üblichen Weiſe möglichſt ſchnell in das Verbrennungsrohr gebracht.

CH-Beſtimmung 4: (abſ. Trocknung in d. Vakuumpiſt.) 0,2036 g Sbſt. (abſ. trock.) gaben:

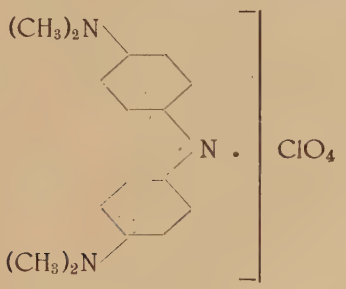
0,4698 g CO_2 und 0,1164 g H_2O.

C = 62,93 % und H = 6,4 %.

Ber. für $C_{30}H_{35}O_7N_2Cl$ (M.G. 570,8):	Gefunden:
C = 63,07 %	63,28 %, 63,28 %, 62,93 %
H = 6,18 %	6,5 %, 6,5 %, 6,4 %.

Durch vorſtehende Analyſen wird eindeutig der Beweis erbracht, daß das Farbſalz zwar mit einem Mol Waſſer kriſtalliſiert dieſes aber ganz oder teilweiſe durch geeignete Trockenmaßnahmen entfernt werden kann, ohne daß der Farbſtoff dabei einer Zerſetzung unterworfen iſt.

Bindschedlersgrün-Perchlorat.



Darſtellung:

Dieſes Perchlorat wurde nach der Vorſchrift von Wieland [1]) hergeſtellt. Die Darſtellung erfuhr nur an der Stelle eine Abänderung, wo die vorgeſchriebene Pikratfällung vorgenommen wird. Hier wird gleich in üblicher Weiſe mit $NaClO_4$ die Perchloratfällung ausgeführt.

Das Bindschedlergrün-Perchlorat bildet ſchöne, ſeidig glänzende, olivgrüne Kriſtallnadeln, welche ſich jedoch beim Verſuch, ſie umzukriſtalliſieren, ſofort, an der Luft nach einiger Zeit zerſetzten. Bei der Zerſetzung entſtand ein dunkelbrauner, humusartiger Körper; wahrſcheinlich handelt es ſich um einen Saffraninabkömmling [2]). Wegen dieſer leichten Zerſetzlichkeit wurde deshalb keine Analyſe ausgeführt, zumal in der Literatur von anderen Salzen des Bindſchedlersgrün Analyſenwerte vorhanden waren, die auf waſſerfreie Salze ſtimmen. Der Strich auf Ton iſt dunkel olivgrün.

---

[1]) H. Wieland, B. 48, 1084 (1915).

[2]) R. Nietzky, B. 16, 472, (1883).

Methylenblau-Perchlorat.

Darſtellung:

Bei der Darſtellung und beim Umkriſtalliſieren von Methylenblau-Perchlorat geht man vom Chlorid aus und verfährt im übrigen ebenſo wie weiter oben beim Malachitgrün-Perchlorat angegeben. Das Farbſalz bildet große, gut ausgeprägte, dunkelblaue, goldglänzende, an den Enden rechtwinklige Stäbchen. Der Strich iſt dunkelblau mit meſſinggelbem, metalliſchem Oberflächenglanz.

Schmp. 231—232°.

Analyſen:

Wie bei Rhodamin-Perchlorat, wurde auch hier die Trocknung in zwei Abſchnitten ausgeführt.

H_2O-Beſtimmung:

1. Abſchnitt: Im Trockenſchrank bei 105°.

2,7628 g Sbſt. nach 4 Std. 0,0125 g Gew.-Verl.

H_2O = 0,4524 %.

2. Abſchnitt: 8 Stund. in der Vakuumtrockenpiſtole mit ſied. Toluolbad, darauf weitere 7 Stund. im elektr. Trockenſchrank bei 150°.

0,1948 g Sbſt. nach 15 Std. 0,0003 g Gew.-Verl.

H_2O = 0,154 %.

Geſamt-H_2O-Gehalt = 0,6 %.

CH-Beſtimmung 1: (lufttrocken, H_2O-Gehalt: 0,6 %)

0,2242 g Sbſt. gaben: 0,4096 g CO_2 und 0,0982 g H_2O.

C = 49,8 % und H = 4,86 %.

Ber. auf Trockenſbſt. unter Zugrundel. des H_2O-Wertes von 0,6 %:

C = 50,1 % und H = 4,86 %.

CH-Beſtimung 2: (abſ. trock., H_2O-frei)

0,1945 g Sbſt. gaben: 0,3537 g CO_2 und 0,0839 g H_2O.

C = 49,6 % und H = 4,8 %.

Die Verbrennung setzte plötzlich mit großer Heftigkeit unter Verpuffen der Substanz ein, sodaß der CO_2Strom zeitweilig sehr lebhaft ging. Hierdurch findet wohl der zu tiefe C-Wert seine Erklärung. In der folgenden Bestimmung wurde ein Pt-Draht als Katalysator in die mit viel Sand innig gemischte Substanz eingebettet, um die Schnelligkeit der Verbrennung gleichmäßiger regeln zu können.

CH-Bestimmung 3: (abs. trocken, H_2O-frei, Pt-Draht) 0,1523 g Sbst. gaben: 0,1577 g CO_2 und 0,0518 g H_2O.

C = 46,2 % und H = 3,8 %.

Trotz des Pt-Drahtes und aller Vorsicht erfolgte die Verbrennung mit explosionsartiger Heftigkeit und ergab wieder zu niedrige Werte. Kleinere Einwagen, wie sie bei Mikrobestimmungen üblich sind, lassen sich ohne weitere Schwierigkeit verbrennen.

CH-Bestimmung 4: (abs. trocken, H_2O-frei)
(Mikrobest. d. Instit. f. Feinchemie)

4,961 mg Sbst. gaben: 9,030 mg CO_2 und 2,10 mg H_2O.

C = 49,64 % und H = 4,74 %.

Ber. für $C_{16}H_{18}N_3SClO_4$

(M. G. 383,7):	Gefunden:
C = 50,04 %	50,1 %, 49,6 %, 46,2 %, 49,64 %
H = 4,7 %	4,86 %, 4,8 %, 3,8 %, 4,74 %.

Auch dieses Perchlorat, welches sich sehr schwierig verbrennen ließ, ist demnach als wasserfreies Salz beständig.

Vorstehende Perchlorate wurden sämtlich mit besonders präparierten Verbrennungsrohren verbrannt. Die Rohre waren zur Hälfte mit Kupferoxyd und zur Hälfte mit erbsengroßen Stücken von geschmolzenem Bleichromat beschickt. Vor das Bleichromat wurden eine reduzierte Kupferspirale, eine Silberspirale und eine Bleichromatpatrone vorgelegt, wobei die Bleichromatpatrone in den nicht erhitzten Teil des Rohres hineinragte.

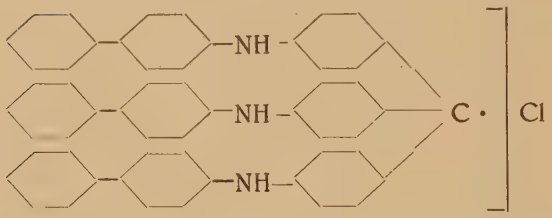
Die Verbrennung der Perchlorate war mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft. Häufig explodierten die Rohre so heftig, daß von dem Teil des Verbrennungsrohres, wo die Substanz sich befand, nur noch Glasmehl zurückblieb, trotzdem das

Perchlorat weitgehendſt mit ausgeglühtem Sand verdünnt war. Der zur Verdünnung benötigte Sand wurde wie folgt bereitet:

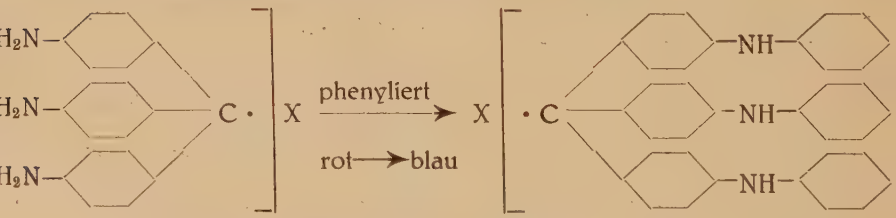
Seeſand wurde mit konz. HCl einige Zeit gekocht, mit Waſſer gewaſchen und einige Std. gut durchgeglüht.

II. Neue Farbſtoffe der Anilinblaureihe.

1) Tri-(4-phenyl)-anilinblau.



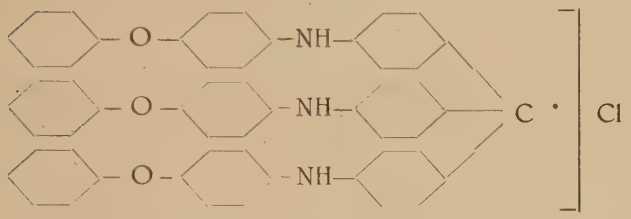
Schon lange iſt bekannt, daß die Einführung eines Phenylkernes in eine Farbſtoffmolekel das Abſorptionsband in Richtung der längeren Wellen verſchiebt, alſo bathochrom wirkt. Als Beiſpiel ſei der Farbwechſel von Rot nach Blau angeführt, welcher bei der Phenyliſierung des Pararosanilins eintritt.



Es war nun von Intereſſe, zu ſehen, welche Änderung des Farbtons eintreten würde, wenn an Stelle der Phenylkerne in den Aminogruppen des Anilinblaus Biphenylreſte treten würden. Deshalb wurde ein dreifach phenyliertes Anilinblau durch Einwirkung von 4-Aminobiphenyl auf Pararosanilinbaſe dargeſtellt. Es zeigte ſich — vergl. die weiter unten ſtehende Tabelle —

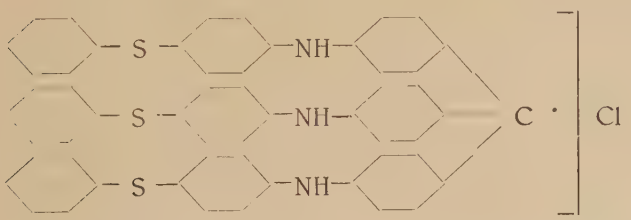
daß der Einfluß dieſer Phenylierung außerordentlich gering iſt und in gar keinem Verhältnis ſteht zu dem Farbunterſchied zwiſchen Anilinblau und Parafuchſin.

2) Tri-(4-phenoxy)-anilinblau.



Die geringe Farbänderung, welche drei Phenylkerne in p-Stellung der im Anilinblau vorhandenen Phenylreſte ausüben, ließ von vornherein erwarten, daß der Erſatz der Phenyl- durch Phenoxygruppen ohne weſentliche Wirkung auf den Farbton ſein würde. Bei Chalkonen wenigſtens haben W. Dilthey, Bach, Grütering und Hausdörfer [1]) gezeigt, daß die Phenoxypruppe auf die Salzfarbe zwar einen bathochromen Effekt ausübt, dieſer aber ſo gering iſt, daß er hinter demjenigen einer Methoxygruppe ganz entſchieden zurückbleibt. In der Tat unterſcheidet ſich denn auch Tri-(4-phenoxy)-anilinblau, welches durch Umſatz von Fuchſinbaſe mit 4-Aminobiphenyläther gewonnen wird, vom Anilinblau ſelbſt faſt gar nicht in der Farbe, wie der Tabelle zu entnehmen iſt.

3) Tri-(4-phenthiol)-anilinblau.

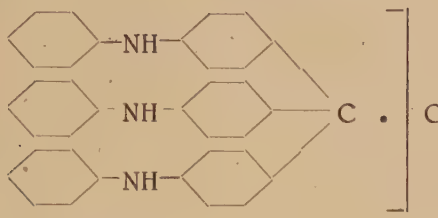
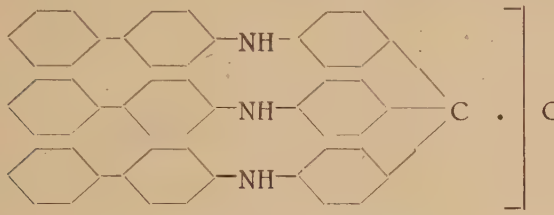
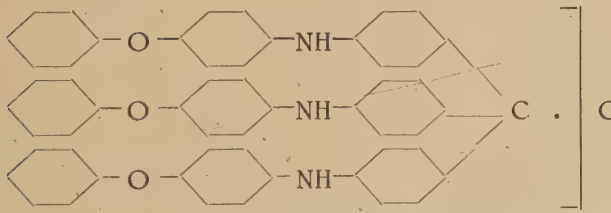
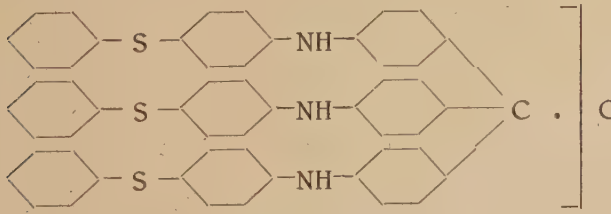


[1]) W. Dilthey, E. Bach, Grütering und A. Hausdörfer, J. pr. Chem. (2) 117, 337 (1927); ſiehe auch W. Dilthey, L. Neuhaus, J. pr. Chem. (2) 124, 81 (1930).

Im Gegensatz zu der relativ schwachen Farbwirkung einer Phenoxygruppe steht der stark bathochrome Effekt einer Phenthiolgruppe, welcher so groß ist, daß er, wie W. Dilthey, L. Neuhaus und W. Schommer [1]) feststellten, etwa zehn andere zum Vergleich herangezogene Atome oder Atomgruppen bei weitem übertrifft. Es war daher zu erwarten, daß die Einführung von Phenthiol in das Anilinblau die Farbnuance erheblich nach Grün verschieben würde. Überraschenderweise ist dies jedoch nicht der Fall, auch die Phenthiolgruppe hat nur einen ganz geringen Einfluß auf die Farbe. Forscht man nach der Ursache dieser merkwürdigen Erscheinung, so muß man zunächst feststellen, daß alle drei beschriebenen, neuen Farbstoffe in ihren Eigenschaften dem Anilinblau sehr ähnlich sind. Wie bei diesem sind die drei Chloride, welche wasserfrei kristallisieren, in Wasser so gut wie unlöslich; als Lösungsmittel kommen praktisch nur Alkohol und Eisessig bezw. ihnen ähnliche Lösungsmittel in Frage. Um die Farbstoffe löslich zu machen, bedarf es wie beim Anilinblau der Sulfurierung. Auch die färberischen Qualitäten der neuen Farbstoffe sind denen des Anilinblaus recht ähnlich. Die I. G.-Farbenindustrie, Werk Uerdingen, hatte die Freundlichkeit, auf Veranlassung ihres Herrn Dr. Finkelstein, dem wir auch an dieser Stelle hierfür herzlich danken, die Farbstoffe auf ihre färberische Verwertung zu prüfen. Ihre Mitteilung darüber lautet:

„Die Spritblaus aus p-Aminodiphenyläther, p-Aminodiphenylsulfid und p-Aminodiphenyl haben nur geringe Verwandtschaft zur Faser (Baumwolle und Chappeseide). Sie ziehen weniger aus als die Wasserblaus und färben alle Fasern ungleichmäßig und schipprig. Die sulfurierten Blaus aus Aminodiphenyläther und -diphenylsulfid sind trotz der Klarheit und Grünstichigkeit als Spritblaus in der Nuance stumpfer und röter als die entsprechenden Wasserblaus aus Anilin. Der Farbstoff aus Aminodiphenyl ist zwar wesentlich grünstichiger, aber stumpfer als Wasserblau. In Bezug auf Lichtechtheit ist nur bei dem Farbstoff aus Aminobiphenyläther eine geringe Verbesserung festzustellen. Versuche, die

[1]) W. Dilthey, L. Neuhaus und W. Schommer, J. pr. Chem. 124, 81 (1930).

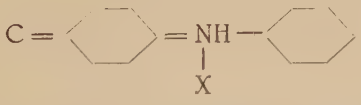
Farbstoffe	Abstrich auf Ton	Lösungsfarbe in Alkohol	Lösungsfarbe in Wasser	Lösungsfarbe in conc. H_2SO_4
 Anilinblau	Dunkelblau mit metallisch. Oberflächenglanz	Blau	Blau	Rot-orange
 Tri-(4-phenyl)-anilinblau	Indigoblau mit violett. Oberflächenglanz	Alle drei von Anilinblau kaum verschieden		Orange-rot (violettstichig)
 Tri-(4-phenoxy)-anilinblau	Blauviolett mit melallisch. Oberflächenglanz	Spektroskop. erscheint die Absorptionsbande nicht so scharf begrenzt wie bei Anilinblau	Alle drei sind von Anilinblau kaum zu unterscheiden	Rot-orange
 Tri-(4-phenthiol)-anilinblau	Dunkles Blauviolett mit metallisch. Oberflächenglanz			Violettstichig Rot-orange

Spritblaus auf Alkaliblau bei 20—25° zu sulfurieren, schlugen vollkommen fehl. Die Sulfuration verläuft zwar leicht, aber die schwach sulfurierten Farbstoffe haben überhaupt keine Verwandtschaft zur Faser.

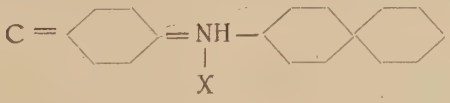
Auch als Lackfarbstoffe bieten die erwähnten Farbstoffe kein Interesse, wenn auch die Lichtechtheit bei dem Farbstoff aus p-Aminodiphenyläther eine Spur besser ist als die Lacke des Wasserblaus".

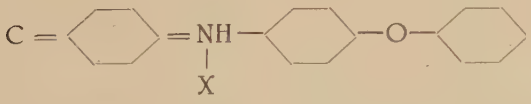
Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, sind auch die Lösungsfarben der neuen Farbstoffe in konz. Schwefelsäure nur relativ wenig von derjenigen des Anilinblaus verschieden. Es zeigt sich lediglich bei spektroskopischer Betrachtung, daß die Absorptionsbänder der blauen Lösungen, wie auch derjenigen in konz. Schwefelsäure an Schärfe der Angrenzung hinter derjenigen des Anilinblaus zurückbleiben.

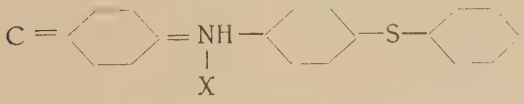
Nach dem Gesagten kann es keinem Zweifel unterliegen, daß die drei neuen Farbstoffe entsprechend dem Anilinblau formuliert werden müssen. Gibt man letzterem die chinoide Schreibweise

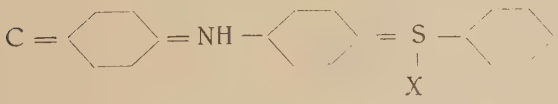


so ergeben sich für die neuen Farbstoffe z. B. folgende Formeln:





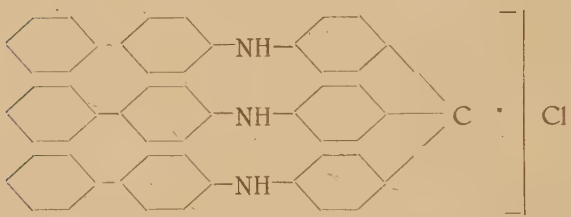




In allen diesen Fällen wäre wohl eine größere Wirkung des Phenylrestes oder der Phenthiolgruppe auf die Farbe zu erwarten als beobachtet wurde. Die Anwendung der von uns bevorzugten Carbeniumformel [1]) würde die relativ große Entfernung der neu eingetretenen Gruppen vom Hauptchromophor, dem zentralen C-Atom, eine genügende Erklärung für die geringfügige Wirkung auf die Farbe abgeben.

Versuchsergebnisse.

Tri-(4-phenyl)-anilinblau.



Darstellung:

Molare Mengen Parafuchsinbase und p-Aminobiphenyl [2]) werden mit etwas Benzoesäure als Katalysator 6 Std. bei 175—180° Schmelztemperatur im Salzbad zusammengeschmolzen. Die tiefblaue Schmelze wird mehrmals mit Eisessig ausgekocht und das Farbstoffchlorid aus den vereinigten Lösungen mit verd. HCl ausgefällt. Zur Reinigung wird nochmals in Eisessig aufgenommen und mit verd. HCl oder verd. H_2SO_4 als Chlorid oder Sulfat wieder ausgefällt. Die einzige Möglichkeit, das blaue amorphe Pulver wenigstens zum Teil kristallin zu erhalten, besteht in dem Eindunstenlassen einer Eisessiglösung. Man kann auf diese Weise goldig schimmernde Kristalle und zwar Würfel von violettblauer Grundfarbe erhalten.

Der Strich auf Ton ist indigoblau mit violettem Oberflächenglanz. Der Schmp. liegt gegen 225°.

Ein Perchlorat konnte weder mit 70 %iger Perchlorsäure noch mit einer Natr.-Perchloratsäure erhalten werden.

[1]) Dullmann, A. 332, 52 (1904).

[2]) W. Dilthey und R. Dinklage, B. 62, 1836 (1929).

Bei oben beſchriebener Darſtellung wurde ein Überſchuß von p-Aminobiphenyl angewandt, um an dem Verſchwinden der roten Fuchſinfarbe das Ende der Reaktion zu erkennen. Die beſten Ausbeuten wurden bei folgender Verſuchsanordnung erzielt:

Die im Mörſer fein gepulverten und innig gemiſchten Subſtanzen werden in ein weites, ſchwer ſchmelzbares Reagenzglas geſchüttet. Dieſes trägt einen Stopfen mit doppelter Bohrung. In der einen iſt ein in die Subſtanz eintauchendes Thermometer eingelaſſen, in der anderen ein Steigrohr, deſſen Mündung mit Glaswolle verſtopft iſt. Nach kurzer Zeit ſchon macht ſich ein intenſiver Ammoniakgeruch bemerkbar.

Analyſen:

H_2O-Beſtimmung:

Die Subſtanz hielt das ſcharfe Trocknen in der Vakuumtrockenpiſtole nicht aus und zerſetzte ſich bald. Die Analyſen der auf dieſe Weiſe getrockneten Subſtanz ergaben zu hohe Werte (C = 85,1 %, H = 5,9 %). Im Trockenſchrank bei mäßiger Temperatur iſt eine Zerſetzung nicht bemerkbar.

(Bei 110° im Trockenſchrank).

0,3144 g Sbſt. nach 4 Std. 0,0190 g Gew.-Verl.
H_2O = 6,18 %.

CH-Beſtimmung:

0,1454 g Sbſt. (abſ. trock.) gaben:
0,4510 g CO_2 und 0,0786 g H_2O

0,1514 g Sbſt. (abſ. trock.) gaben:
0,4694 g CO_2 und 0,0775 g H_2O.

CL-Beſtimmung n. Carius: (Lufttrocken, H_2O geh. 6,18 %)

0,2773 g Sbſt. gaben 0,0163 g AgCl
Cl = 4,42 %.

0,3622 g Sbſt. gaben 0,0204 g AgCl
Cl = 4,24 %.

Ber. auf Trockenſbſt. u. Zugrundel. d. H_2O-Wertes von 6,18 %:
Cl = 4,72 %, 4,52 %.

Ber. für $C_{55}H_{42}N_3Cl$ (M. G. 779,82:			Gefunden:	
C =	84,64%	84,6%	84,56%	
H =	5,43%	5,9%	5,72%	
Cl =	4,55%		4,72%	4,52%

Verſuche zur Sulfurierung von Tri-(4-phenyl)-anilinblau.

In einem weiten, ſchwer ſchmelzbaren Reagenzglas wurde das Tri-(4-phenyl)-anilinblau mit konz. H_2SO_4 angeteigt und mit ein Drittel des Volumens Oleum verſetzt. Man läßt dann ſolange auf dem Waſſerbad mit einer Innentemperatur von 80° ſtehen, bis ſich eine Probe reſtlos in Waſſer auflöſt. Nun wird in Waſſer eingegoſſen und man erhält eine tiefdunkelblaue klare Löſung.

Verſuche, eine Sulfoſäure zu iſolieren ſchlugen leider fehl. Auch in Form ihrer Salze als Barium oder Silberſalz konnte eine Sulfoſäure nicht erhalten werden. Zwar ließ ſich durch konz. H_2SO_4 ſowohl wie durch NaCl dieſelbe zum Teil ausſalzen, doch verlief jeder Verſuch der Reinigung zur Analyſe ergebnislos. Entweder war das entſtandene Produkt nicht von der Schwefelſäure zu trennen oder es erwies ſich als unmöglich, die Beimengungen von NaCl oder Na_2SO_4 zu entfernen. Leider gelingt es auch nicht, die Schwefelſäure mit Baryt zu fällen, da die Sulfoſäure von dem gebildeten $BaSO_4$ mitgeriſſen wird und an dieſem ſo feſt haftet, daß ſie ſelbſt durch Kochen mit verd. und konz. Säuren nicht wieder aus dem Niederſchlag herausgebracht werden kann. Es wurde auch verſucht, durch die Syntheſe zum zahlenmäßigen Erfaſſen der Sulfoſäure zu gelangen, und zwar über die ſulfurierten Komponenten.

p-aminobiphenyl p'-sulfoſäure

wurde durch Erhitzen von p-aminobiphenyl mit 4 Teilen konz. H_2SO_4 auf 130° erhalten. Beim Eingießen in kaltes Waſſer fällt ſie aus. Sie hat einen Schmp. oberhalb 300° unter Zerſetzung.

Da man jedoch um eine Schmelze zu erhalten Temperaturen

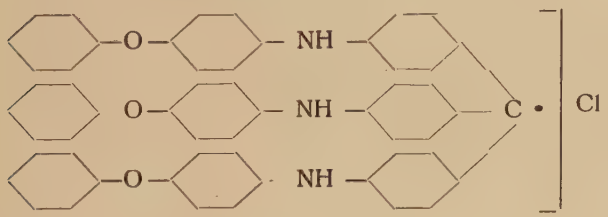
bis zu 300° anwenden mußte, trat Zerſetzung unter Verkohlung ein. Farbſtoffbildung wurde nicht beobachtet.

Als andere Komponente wurde Fuchſin mit konz. H_2SO_4 bei wechſelnden Temperaturen zu ſulfurieren verſucht. Leider wurden auch auf dieſem Wege keine Reſultate erzielt.

Färbeverſuch:

Das in H_2O gegoſſene Sulfurierungsgemiſch wird mit Soda abgeſtumpft und mit verd. Schwefelſäure ſchwach angeſäuert. Gut angefeuchtete Wolle wird unter häufigem Umrühren der Flotte bei 80° eine Stunde ziehen laſſen; dann eine weitere Stunde in der abkühlenden Flotte. Selbſt in größerer Konzentration als ein Prozent erhält man nur eine hellblaue Ausfärbung, welche ſich weder durch Nachziehen in 2%iger Schwefelſäure bei 70-80°, noch durch Zuſatz von Na_2SO_4 zur Flotte nachdunkeln läßt. Eine zweite Ausfärbung der Flotte ergab ein Produkt derſelben Farbtiefe. Beim Waſchen mit Seife und beim Betupfen mit verd. NH_3 zeigte ſich deutliche Aufhellung der benetzten Stellen. Das Waſchwaſſer war blau gefärbt.

Tri-(4-phenoxy)-anilinblau.



Darſtellung:

Molare Menge von Fuchſinbaſe und p-aminodiphenyläther mit 0,5 g Benzoeſäure auf ein hundertſtel Mol der Komponenten werden behandelt und aufgearbeitet wie beim Tri-(4-phenyl)-anilinblau beſchrieben. Bei dieſem Verſuch tritt ſchon bei einer Temperatur von 120° unter lebhaftem Aufblähen der Schmelze Reaktion ein, wobei ſich deutliche NH_3-Entwicklung zeigt. Zur Vollendung der Reaktion muß immerhin noch ca. 5 Stunden bis

zum Verſchwinden der roten Fuchſinfarbe erhitzt werden. Wie bei dem weiter oben beſchriebenen Kondenſationsprodukt läßt ſich auch hier durch Fällen mit konz. HCl aus ſiedender Eiseſſiglöſung ein kriſtallines Produkt erhalten in Geſtalt violetter Kriſtalle.

Während es beim Tri-(4-phenyl)-anilinblau und dem weiter unten beſchriebenen Tri-(4-phenthiol)-anilinblau nur gelang, ſie teilweiſe im Gemiſch mit amorphem Farbſalz abzuſcheiden, gelingt es hier, ein rein kriſtallines Produkt zu erhalten. Verſetzt man das Filtrat der mit HCl gefällten Eiseſſiglöſung mit Waſſer, ſo erhalten wir ein amorphes blaues Pulver.

Der Schmp. liegt gegen 225—230°.

Analyſe:

H_2O-Beſtimmung: (im Trockenſchrank bei 110°)
0,4528 g Sbst. nach 8 Stunden 0,0264 g Gew.-Verl.
H_2O = 5,83%.

CH-Beſtimmung: (H_2O-Gehalt: 5,83%.)
0,1254 g Sbst. gaben: 0,3443 g CO_2 und 0,0605 g H_2O.
C = 74,88% und H = 5,4%.

Ber. auf Trockenſbſt. unter Zugrundelagung des H_2O-Gehaltes von 5,83%:
C = 79,54% und H = 5,04%.

Cl-Beſtimmung n. Carius: (abſ. trocken)
0,1666 g Sbſt. gaben: 0,0312 g AgCl
Cl = 4,63%.

Ber. für $C_{55}H_{42}N_3O_3Cl$ (M. G. 827,8):	Gefunden:
C = 79,73%	79,54%
H = 5,13%	5,04%
Cl = 4,28%	4,6 %.

Der Strich der Subſtanz auf Ton war ein Blauviolett mit metalliſchem Oberflächenglanz.

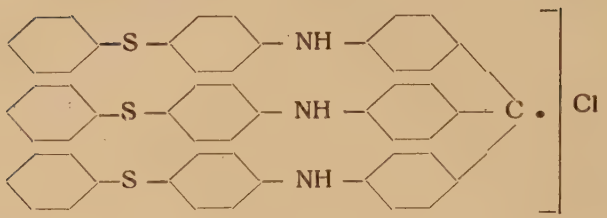
Verſuche zur Sulfurierung von Tri-(4-phenoxy)-anilinblau.

Man verfährt zur Sulfurierung ebenſo wie bei dem Tri-(4-phenyl)-anilinblau. Es wurden nochmals verſchiedene Verſuche unternommen, wenigſtens dieſe Sulfoſäure identifizieren zu können. Ausſalzen erwies ſich auch hier als ungeeignet. Vorübergehend hatte es den Anſchein, als würde es gelingen, aus dem ausgeſalzenen Sulfoſäure-Kochſalzgemiſch durch Löſen in der eben ausreichenden Menge Waſſer und Fällen des Sulfoſaurennatr.-Salzes mit 96% Alkohol, worin dieſes unlöslich iſt, zum Ziele zu gelangen. Da jedoch die Löslichkeits- bezw. Unlöslichkeitsverhältniſſe von NaCl und Na_2SO_4 in Waſſer und Alkohol einerſeits und die des Sulfoſaurennatr.-Salzes in Waſſer und Alkohol andererſeits zu eng beieinander liegen, gelingt es ſelbſt auf dieſe Weiſe nicht, ein analyſenreines Produkt herzuſtellen. Die gemachten Na-Beſtimmungen wieſen derart hohe Na-Werte auf, daß ſelbſt bei maximaler Annahme von SO_3Na-Gruppen die gefundenen Werte die zu erwartenden bei weitem überſtiegen. Der Verſuch, die Sulfoſäuren direkt aus dem Sulfurierungsgemiſch mit Alkohol abzuſcheiden, ſcheiterte an ihrer Löslichkeit in Alkohol. Mit Baryt war der Erfolg wie bei dem vorigen Produkt negativ. Sogar die Abſcheidung als Silberſalz konnte wegen der Schwerlöslichkeit des Silberſulfates nicht erreicht werden.

Färbeverſuch:

Der unter denſelben Bedingungen ausgeführte Färbeverſuch, wie er beim Tri-(4-phenyl)-anilinblau ausführlich behandelt wurde, zeigte im Farbton der verſchiedenen Ausfärbungen keinen Unterſchied von der mit Tri-(4-phenyl)-anilinblau gefärbten Wolle. Auch hier fiel die Prüfung auf Alkaliechtheit negativ aus.

Tri-(4-phenthiol)-anilinblau.



Darſtellung:

Molare Mengen Parafuchſinbaſe und p-aminodiphenylſulfid mit 0,5 g Benzoeſäure auf $^1/_{100}$ Mol der Komponenten werden behandelt und aufgearbeitet wie beim Tri-(4-phenyl)-anilinblau beſchrieben. Auch hier kann man das dunkelblaue amorphe Farbpulver durch Auflöſen in Eiseſſig und Fällen der ſiedend heißen Löſung mit konz. HCl zum Teil in violettblauen goldartig glänzenden Kriſtallen abſcheiden.

Beim Trocknen zeigte es ſich, daß die Subſtanz zuſammenſinterte und die Farbe von mattblau in violett mit goldigem Oberflächenglanz überging. Vergleichende Farblöſungen der blauen und der getrockneten violetten Subſtanz wieſen denſelben Farbton auf. Beim Verdunſtenlaſſen einer alkoholiſchen Löſung der violetten Modifikation zeigten ſich unter dem Mikroskop wohlausgeprägte Kriſtalle. Der Strich auf Ton war ein dunkles Blauviolett mit metalliſchem Oberflächenglanz.

Schmp. gegen 230°.

Analyſen:

H_2O-Beſtimmung (im Trockenſchrank bei 110°):
1,3242 g Sbſt. nach 4 Stunden 0,0176 g Gew.-Verl.
H_2O = 1,33%.

CH-Beſtimmung:
0,2594 g Sbſt. (abſ. trock.) gaben:
0,7151 g CO_2 und 0,1188 g H_2O.
0,1647 g Subſt. (abſ. trock.) gaben:
0,4549 g CO_2 und 0,0772 g H_2O

N-Beſtimmung: (Mikrobeſt. des Inſtituts für Feinchemie.)
3,107 mg Sbſt. gaben:
0,128 ccm N_2 bei p = 746 mm Hg und t = 20°.

S-Beſtimmung: (Mikrobeſt. des Inſtituts für Feinchemie.)
15,238 mg Sbſt. gaben: 10,33 mg $BaSO_4$.
15,39 mg Sbſt. gaben: 10,26 mg $BaSO_4$.

Ber. für $C_{55}H_{42}N_3S_3Cl$ (M. G. 876,03):			Gefunden:	
C =	75,34%	75,16%	75,33%	
H =	4,83%	5,12%	5,24%	
N =	4,80%		4,71%	
S =	10,23%		9,31%	9,25%.

Verſuche zur Sulfurierung von Tri-(4-phenthiol)-anilinblau.

Die Sulfurierung wurde ebenſo durchgeführt, wie weiter oben beim Tri-(4-phenyl)-anilinblau beſchrieben. Der Farbſtoff zieht hier noch ſchlechter auf die Faſer als bei den beiden vorherigen Produkten. Es wird nur eine ſchwach hellblaue Ausfärbung erhalten, welche durch keine Nachbehandlung, wie dieſe weiter oben behandelt wurde, eine Vertiefung des Farbtons erreichen läßt.

In einem zweiten Verſuch wurde die Flotte mit Na_2CO_3 alkaliſch gemacht und der Färbeverſuch mit nunmehr nicht blauer ſondern braungelber Flotte ausgeführt. Die Wolle wies nach dem Verſuch ſchwache Gelbfärbung auf, welche bei nachfolgender Behandlung mit 2%iger Schwefelſäure ſchwach blaue Anfärbung ergab. Sämtliche Verſuche, eine beſſere Blaufärbung zu erzielen, wurden mit Baumwolle und Seide wiederholt, ohne indes zu einem beſſeren Reſultat zu führen. Die Probe auf Alkaliechtheit war auch in dieſem Falle negativ.

Parafuchſinbaſe + Diphenyläther.

Darſtellung:

Ein Teil Parafuchſinbaſe wurde mit drei Teilen Diphenyläther und etwas Benzoeſäure als Katalyſator 6 Stunden bei 180° erhitzt.

Aus Verſehen war, um Tri-(4-phenyl)-anilinblau herzuſtellen, Diphenyläther anſtatt Aminodiphenyläther genommen worden.

Infolge dieſes Verſehens war eigentlich kein Reaktionsprodukt zu erwarten. Trotzdem ergab die in der üblichen Weiſe erfolgte Aufarbeitung der Schmelze einen violetten amorphen Farbſtoff, allerdings in außerordentlich geringer Ausbeute. Dieſe Reaktion kann nur durch den Sauerſtoff der Luft bewirkt worden ſein. Wenn alſo eine Oxydation vorliegt, müßte durch Zuſatz eines Oxydationsmittels die Reaktion begünſtigt und die Ausbeute verbeſſert werden.

Als Oxydationsmittel wurde Benzoperoxyd, und zwar zu drei Molen, mit den beiden anderen Komponenten innig gemiſcht. Schon bei gewöhnlicher Temperatur trat exploſionsartig unter heftiger Erwärmung Reaktion ein. In ſpäteren Fällen mußte die Reaktion manchmal durch gelindes Erwärmen eingeleitet werden, um auch dann mit exploſionsartiger Heftigkeit weiter zu verlaufen. Nach vielen, oft vergeblichen, ſehr mühevollen und zeitraubenden Verſuchen gelang es, den ſehr ſchwer zu faſſenden Farbſtoff als Acetat zu erhalten und zwar auf folgendem Wege:

1 Mol Fuchſinbaſe wird mit drei Mol Benzoperoxyd und drei Mol Diphenyläther innig gemiſcht. Vielfach ſofort, ſonſt durch geringes Anwärmen, tritt unter Erwärmen Reaktion ein, die ſich bis zur exploſionsartigen Heftigkeit ſteigert. Nach dem Erkalten wird das trockene harte Reaktionsprodukt im Mörſer fein zerkleinert und mit Äther extrahiert, um es von dem überſchüſſigen Diphenyläther zu trennen, welcher ſich in dem Äther löſt.

Das Produkt wird nun mehrmals mit Eiseſſig ausgekocht bis nichts mehr in Löſung geht. Der Rückſtand iſt ein Zerſetzungsprodukt von kohleartiger Beſchaffenheit, welches ſich nicht ſulfurieren läßt. Es iſt wahrſcheinlich durch die hohe Reaktionstemperatur entſtanden. Von 6 g angewandter Subſtanz bleiben nach dem Auskochen mit Eiseſſig ca. 4 g ungelöſt zurück. Die vereinigten Eiseſſiglöſungen werden dann auf ein kleines Volumen eingeengt. Dieſes verdünnt man ungefähr mit der 20—25-fachen Menge Waſſer. Der gebildete Farbſtoff fällt aus, die noch vorhandene Fuchſinbaſe und das Benzoperoxyd, ſowie die entſtandene

Benzoesäure gehen in Lösung. Nach dem Abfiltrieren wird mehrmals mit kaltem, dann mit heißem Wasser gewaschen und zum Schluß nochmals mit Äther nachgespült, um auch die letzten Verunreinigungen zu entfernen. Die Ausbeuten sind äußerst schlecht. Von 12 g Fuchsinbase wurden nach mehrmaligem Wiederauflösen des Produktes in Eisessig und Wiederausfällen mit Äther ca. 0,2 g Reinprodukt erhalten.

Analysen:

CH-Bestimmung (als Acetat):
(Mikrobest. d. Instit. f. Feinchemie)

4,981 mg Sbst. (abs. trock.) gaben:
12,91 mg CO_2 und 2,31 mg H_2O.

N-Bestimmung (als Acetat):
(Mikrobest. d. Instit. f. Feinchemie)

2,378 mg Sbst. gaben:
0,167 ccm N_2 bei 760 mm Hg-druck und $t = 29^0$.

Gefunden:
$C = 70{,}69\,\%$
$H = 5{,}19\,\%$
$N_2 = 7{,}94\,\%$

$N_2 : 7{,}94\,\% + C : 70{,}69\,\% + H : 5{,}19\,\% = 83{,}82\,\%$;
$100 - 83{,}82 = 16{,}18\,\% O_2$.
$O_2 = 16{,}18\,\%$.

Diese Werte entsprechen einer Formel:

$$C_{10{,}37}H_{9{,}14}N_1O_{1{,}78}.$$

Da die Substanz sich restlos weder in Eisessig, Phenol, Nitrobenzol noch in anderen bekannten Lösungsmitteln, wie z. B. Kampfer, löst, muß von einer Molekulargewichtsbestimmung nach den üblichen Methoden leider abgesehen werden. Wahrscheinlich wird obige Formel in Anlehnung an die drei N-Atome der zur Anwendung gelangten Fuchsinbase tri- oder politrimolekular sein. Vielleicht also:

$$C_{31}H_{27}N_3O_5 \text{ oder aber } C_{21}H_{18}N_2O_4.$$

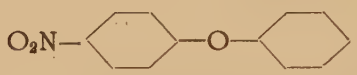
Aus dieser Formel läßt sich leider, namentlich in Bezug auf den Sauerstoff, über die Natur des Körpers keine Aussage machen,

zumal zu viele Möglichkeiten der ſtattgefundenen Reaktion vorhanden ſind.

Bei der Unterſuchung im Farbenſpektroskop ergab ſich eine deutliche Abſorptionsbande im Grün. Mit verdünnter HCl- verdünnter H_2SO_4- und wäſſeriger $NaClO_4$-Löſung fallen unlösliche Salze.

Weitere Unterſuchungen wurden wegen der geringen Ausbeuten nicht angeſtellt.

Nitrodiphenyläther [1]).

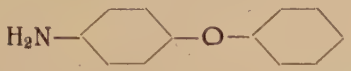


In 150 g Phenol werden 80 g KOH gelöſt und während 6 Std. unter Rühren auf ca. 140° erhitzt, um das entſtehende Phenolkalium möglichſt waſſerfrei zu erhalten. Zu der etwas abgekühlten Schmelze gibt man 100 g p-nitrochlorbenzol und erhitzt noch 10 Stunden bei 140° im Salzbad. Die Vorſchrift gibt hier 150° an. Bei dieſer Temperatur tritt jedoch ziemliche Verharzung ein. Man läßt dann erkalten, wäſcht das überſchüſſige Phenol mit verdünnter NaOH aus, vertreibt das nicht umgeſetzte p-nitrochlorbenzol durch Waſſerdampfdeſtillation und trocknet nach dem Erkalten und Abfiltrieren das ausgeſchiedene Rohprodukt möglichſt gut auf Ton. Zur völligen Reinigung deſtilliert man aus einem Claiſenkolben im Vakuum mit vorgelegtem Hund. Man erhält ein gelbliches Öl, welches bei 16—17 mm und 208—210° übergeht (nach Häussermann und Teichmann iſt der Äther farblos). Das erhaltene gelbliche Öl erſtarrt bald zu gelben Kriſtallen, welche an der Luft und im Licht dunkler bis braun werden und einen eigenartigen Geruch beſitzen. Schmp. 61°. Konz. Schwefelſäure löſt mit ſchwach gelber Farbe.

---

[1]) Nach der von uns etwas abgeänderten Vorſchrift von Häussermann und Teichmann, B. 29, 1447 (1896).

p-Aminodiphenyläther [1].



Eine Löſung von 45 g Zinnchlorür in 90 ccm Eiseſſig wird mit HCl geſättigt (was drei Std. dauert). Dieſe Löſung wird mit 15 g Nitrophenyläther verſetzt. Unter ſtarker Wärmeentwicklung löſt ſich der Nitrokörper und beim Abkühlen ſcheidet ſich das faſt weiße Zinndoppelſalz des Amins ab. Zur Vervollſtändigung der Reaktion wird noch eine Stunde auf dem Waſſerbad erhitzt. Das durch das Erwärmen entwichene HCl-gas wird durch nochmaliges Einleiten erſetzt, wodurch die Ausbeute an Zinndoppelſalz erheblich verbeſſert wird. Nach dem Erkalten und HCl-einleiten wird dieſes abfiltriert und mit Äther gewaſchen. Hierbei tritt vielfach Rotfärbung des Produktes auf, welche mit Alkali blau wird; wahrſcheinlich rührt dieſe von Zwiſchenprodukten der Reduktion her (Nitroſoverbindungen?), die ſich aber in Äther löſen und aus dem Zinndoppelſalz ausgewaſchen werden können.

Durch 25—30%-ige NaOH wird das Amin in Freiheit geſetzt und mit Benzol extrahiert. Ebenſo wird das Filtrat mit NaOH derſelben Konzentration verſetzt, und zwar ſolange, bis alles ausgefallene Zinnhydroxyd als Stannit in Löſung gegangen iſt. Auch hier wird mit Benzol das freigemachte Amin extrahiert. Nach dem Abtrennen im Scheidetrichter werden die vereinigten Benzolöſungen mit geſchmolzenem $CaCl_2$ getrocknet. Das nach dem Abdampfen des Benzols zurückbleibende braune Öl erſtarrt beim Erkalten. Das Rohprodukt wird aus wäſſrigem Methylalkohol umkriſtalliſiert und bildet gelbliche Nadeln vom Schmp. 83°. Konz. Schwefelſäure wird nicht gefärbt.

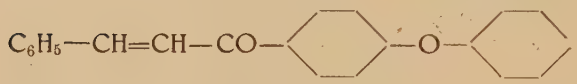
---

[1]) Die der Diſſert. Ed. Bach, Bonn (S. 28) 1927 entnommene Vorſchrift wurde zur Erzielung beſſerer Ausbeuten etwas abgeändert.

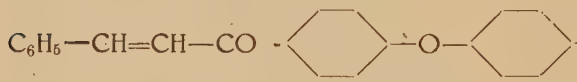
III. Chalkone des 4-Nitrophenthiol-acetophenos.

Nach W. Dilthey, L. Neuhaus und W. Schommer [1]) wirkt eine Nitrogruppe, wenn ſie ſich in der Ketonkomponente eines Chalkons befindet, auf die Salzfarbe bemerkenswert bathochrom. Dieſe Wirkung iſt aber nur vorhanden, wenn ſich die Nitrogruppe unmittelbar in dem Phenylkern der Ketonſeite befindet. Iſt dies nicht der Fall, befindet ſie ſich z. B. in einem Biphenylkern oder einer Phenoxygruppe, ſo wird ihr Effekt auf die Halochromie wieder normal, d. h. negativ oder hypsochrom [2]). Nur ein Vergleichspaar dieſer Art ſei angeführt:

Salzfarbe in konz. H_2SO_4:



orangeſtichig-gelb.

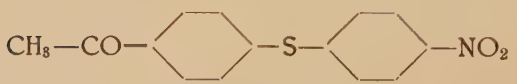


grün-gelb

Um zu ſehen, wie ſich die manchmal aus der Reihe fallenden Schwefelverbindungen verhalten, wurde zunächſt das noch unbekannte 4-Nitrophenthiolacetophenon durch Acetylierung von p-Nitrodiphenylſulfid gewonnen. Folgender Gegenüberſtellung mit dem nicht nitrierten Grundkörper könnte man eine bathochrome Wirkung der Nitrogruppe auf die Salzfarbe

Salzfarbe in konz. H_2SO_4:

gelborange (grünl. gelb. Ablauf)



orange (Betupf. rotorange)

---

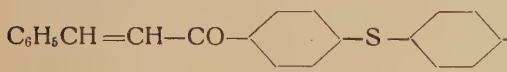
[1]) W. Dilthey, L. Neuhaus, W. Schommer, J. pr. Chem. (2) 123, 235 (1929). (2) 124, 87 (1930).

[2]) W. Dilthey, L. Neuhaus, E. Reis, W. Schommer, J. pr. Chem. (2) 124, 87 (1930).

entnehmen, jedoch ſind die Farben bei Acetophenonderivaten etwas ſtrittig und bedürfen noch der näheren Unterſuchung. Eindeutiger wird das Reſultat, wenn wir die aus dem genannten Nitrorkörper leicht erhältlichen Chalkone vergleichen. Der folgenden Tabelle iſt zu entnehmen,

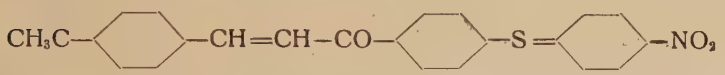
Salzfarbe in konz. H_2SO_4:

orange-rot

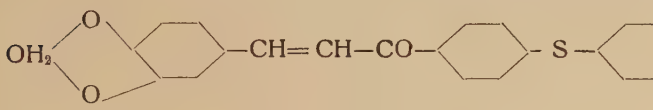


rot-orange. (Betupf.rot) (dunkelt b. Stehen nach)

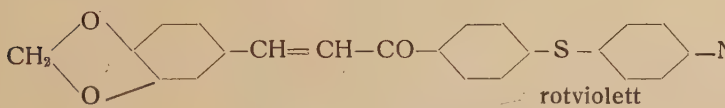
violett-stich. rot



rot (Betupf. dunkelrot) (dunkelt beim Stehen nach)



rot-violett



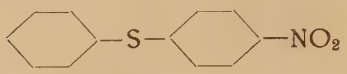
rotviolett
(Betupf. dunkelviolett) (dunkelt b. Stehen nach)

daß die Nitrogruppe in der angegebenen Stellung eine relativ ſchwache Wirkung auf die Halochromie hat, ſodaß bei dem Piperonalvertreter für das Auge kaum ein Unterſchied beſteht; da wo eine Wirkung ſichtbar wird, bei der Benzaldehyd- und Anisaldehydverbindung iſt aber ein hypsochromer Effekt unverkennbar.

Es beſtätigt ſich alſo auch hier die Regel, daß eine Nitrogruppe in der Ketonkomponente eines Chalkons von normaler, d. h. geringer bezw. hypſochromer Wirkung iſt, wenn ſie nicht in dem der CO-Gruppe folgenden Phenylkern verankert iſt.

Verſuchsergebniſſe.

p-Nitro-diphenylſulfid [1]).

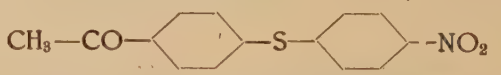


63,6 g reinſtes Bromnitrobenzol vom Schmp. 83° werden in der eben ausreichenden Menge abſ. Alkohol gelöſt und zu einer Löſung von Thiophenolnatr. (hergeſtellt durch portionsweiſes Eintragen von 7,2 g metall. Na in eine Löſung von 34,4 g Thiophenol in wenig abſ. Alkohol), heiß zugegeben. Es ſcheidet ſich ſofort reichlich NaBr ab, wobei die Farbe von gelb nach rot umſchlägt. Zweckmäßig filtriert man heiß vom gebildeten NaBr ab, um beim nachherigen Erhitzen am Rückflußkühler das recht unangenehme Stoßen zu vermeiden. Man erhitzt nunmehr am Rückflußkühler, bis alles Thiophenolnatrium umgeſetzt iſt. Dieſer Punkt iſt meiſt nach 4—5 Stunden erreicht, und daran erkenntlich, daß die Löſung nicht mehr oder nur noch ſchwach alkaliſch reagiert. Beim Erkalten kriſtalliſieren 55 g reinſtes Nitrodiphenylſulfid vom Schmp. 55°, in ſchönen gelben Würfeln, aus. Nach dem Erkalten wird die Mutterlauge mit ſoviel Eis verſetzt, bis auf Zuſatz von Waſſer nichts mehr ausfällt. Das etwas dunkler gelbe Rohprodukt vom Schmp. 47—50° wird aus wenig Alkohol umkriſtalliſiert und ergibt nochmals 16 g Reinprodukt.

Schmelzpunkt 55°.

Die Geſamtausbeute beträgt ſomit 71 g und erreicht faſt den theoretiſchen Wert.

4-(-Nitro-phenthiol)-acetophenon.



Eine Löſung von 23 g p-Nitrodiphenylſufid in 150 ccm trockenem Nitrobenzol läßt man einige Zeit über geſchmolzenem $CaCl_2$ trocknen. Man nimmt einen dreifach tubulierten Rundkol-

[1]) Die von F. Kehrmann und E. Bauer, B. 29, 2364, 1896 angegebene Vorſchrift wurde zur Erzielung beſſerer Ausbeuten weitgehend geändert.

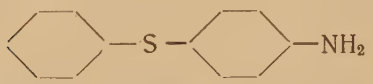
ben. Durch den mittleren Tubus führt man ein Rührwerk mit elektrischem Antrieb, welches durch Hg in der üblichen Weise luftdicht abschließt. In dem einen seitlichen Tubus befindet sich ein Tropftrichter und ein in die Reaktionsflüssigkeit einragendes Thermometer. Auf dem anderen seitlichen Tubus ist ein Rückflußkühler mit aufgesetztem $CaCl_2$-Rohr angebracht. Unter Turbinieren gibt man zu der wie oben bereiteten Lösung 66,7 g ($2^1/_3$ Mol) im heißen Mörser heißpulverisiertes Al_2Cl_6 zu. Die Temperatur steigt dabei auf 43—45°. Nach dem Absinken der Temperatur auf 35° gibt man unter weiterem Turbinieren tropfenweise 15,4 g ($1^1/_4$ Mol) Acetylbromid in der Weise zu, daß die Temperatur auf 35° gehalten wird. Es tritt deutlich wahrnehmbare Abspaltung von HBr in Nebelschwaden auf. Zur Vollendung der Reaktion erhitzt man noch eine halbe Stunde auf 50°, bis die von neuem einsetzende HBr-Entwicklung aufhört. Den rotbraunen, dünnflüssigen Kolbeninhalt gießt man in mit Eisstücken versetzte konz. HCl langsam portionsweise ein, unter steter Regeneration der durch die Reaktionstemperatur geschmolzenen Eisstücke. Zur Vermeidung von Zersetzungsprodukten wird das Nitrobenzol im Vakuum durch Wasserdampfdestillation vertrieben. Der Dampfturm besteht aus einem Rundkolben, da die gewöhnlichen eisernen Dampftürme das Vakuum nicht aushalten. Die übrige Apparatur ist die übliche einer Wasserdampfdestillation. Der Vorstoß des absteigenden Liebigkühlers sitzt mit einem Gummistopfen in einer Saugflasche, deren Ansatz mit einer kräftigen Wasserstrahlpumpe verbunden ist. Wegen des schwankenden Dampfdruckes innerhalb der Apparatur lassen sich konstante Daten über P u. t. nicht angeben. Im Durchschnitt lag der Siedepunkt des Wassers bei t = 50° und p = 32 mm Hg-Druck. Es bleibt ein braunes Öl zurück, welches nach einiger Zeit erstarrt. Die dunkelbraune zerkleinerte, auf Ton gut getrocknete Masse wird mehrmals mit Ligroin ausgezogen und heiß filtriert. Beim Erkalten scheiden sich bräunliche Kristalle aus, welche durch Umkristallisieren aus Isobutylalkohol mit Tierkohle schwach gelbliche Kristalle vom Schmp. 119° bilden. Die Acetylierung in CS_2 verlief wegen zu großer Verharzung ergebnislos.

Analysen:

0,149 g Sbst. (abs. trock.) gaben:
0,3355 g CO_2 und 0,0564 g H_2O.

Ber. für $C_{14}H_{11}O_3NS$ (M. G. 273,09):	Gefunden:
C = 61,54 %	61,31 %.
H = 4,03 %	4,23 %.

p-Amino-diphenylsulfid.



400 g Zinnchlorür werden in ca. 150 ccm Eisessig gelöst indem solange HCl-Gas eingeleitet wird, bis alles $SnCl_2$ in Lösung gegangen ist. Zu dieser Lösung wird die berechnete Menge des in wenig Eisessig gelösten Nitrokörpers gegeben. Es tritt sofort stürmische Reaktion ein, welche durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende geführt wird. Der Eisessig wird größtenteils abdestilliert, die restliche Lösung mit NaOH neutralisiert und zur Trockne eingedampft. Die im Trockenschrank bei 110° gut getrocknete und fein pulverisierte Substanz wird mit Benzol am Rückflußkühler ½ Std. lang extrahiert. Nach dem Eindampfen der tiefroten Lösung bleibt ein brauner Rückstand. Aus Ligroin umkristallisiert, kristallisieren braune Nadeln. Beim nochmaligen Umkristallisieren aus Ligroin mit Tierkohle werden zum Schluß blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 95—98° erhalten. Durch Einengen der bis zum Schluß rot bleibenden Mutterlauge kann die Ausbeute verbessert werden.

Monomethyl-amino-diphenylsulfid.

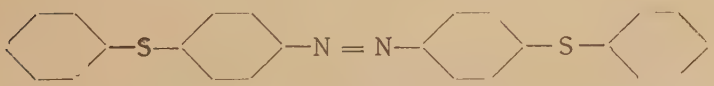
1 Mol Amino-diphenylsulfid wird mit zwei Molen Dimethylsulfat und KOH wie folgt zusammengebracht: 1 Mol Amin wird mit ⅕ der vorgesehenen Menge Dimethylsulfat ½ Stunde auf

dem Waſſerbad erhitzt. Nun verſetzt man das Reaktionsgemiſch mit wenig konz. KOH, wobei man einen Überſchuß an KOH tunlichſt vermeidet. Nun gibt man wieder dieſelbe Menge Dimethylſulfat und nach $^1/_2$-ſtündigem Erhitzen auf dem Waſſerbad wenig konz. KOH zu, um ſo fortzufahren bis alles Dimethylſulfat verbraucht iſt. Zur Vervollſtändigung der Reaktion erhitzt man zum Schluß das Reaktionsgemiſch 6—7 Stunden mit 1 Mol Dimethylſulfat und daran anſchließend 1 Stunde mit überſchüſſiger KOH auf dem Waſſerbad, um den Überſchuß an Dimethylſulfat zu zerſtören. Das Monomethyl-amino-dimethylſulfid ſchwimmt auf der Oberfläche der Flüſſigkeit als ſchwach gelbliches Öl. Beim Erkalten erſtarrt dieſes zu einer kriſtallinen gelblichbraunen Maſſe. Aus Ligroin erhält man ſchöne große durchſichtige ſchwach gelbliche prismatiſche Kriſtalle. Schmp. 64—70°. Aus einer Eisеſſigлöſung dieſes Produktes fällt mit HNO_2 ein Nitrosamin in gelben Kriſtallen aus,

Sämtliche Verſuche, ſowohl mit Dimethylſulfat, als auch mit Jodmethyl unter wechſelnden Bedingungen, ein Demethyl-amino-diphenytſulfid zu erlangen, ſcheiterten.

Ebenſo mißlang ein Verſuch auf dem Umweg über das Tetramethyl-diamino-diphenylſulfid. Es wurde verſucht, dieſes Produkt mit metall. Na oder K zu reduzieren, um es dann mit Brombenzol als Dimethylamino-thiophenalnatr. oder kal. unter NaBr oder KBr-Austritt zu Dimethylamino-diphenylſulfid umzuſetzen. Weder mit Na noch mit K führte der Reduktionsverſuch zum Ziele.

Azo-diphenylſulfid.



Um nach einer anderen Methode p-Nitro-diphenylſulfid herzuſtellen, wurde der Verſuch unternommen, an Stelle von p-Bromnitrobenzol p-Chlor-nitrobenzol zu verwenden.

Thiophenolnatr. und p-Nitro-chlorbenzol wurden auf die gleiche Weiſe zur Reaktion gebracht, wie weiter oben bei der Dar-

ſtellung von Nitro-diphenylſulfid beſchrieben wurde. Nur wurde ſtatt abſ. Alkohol abſ. Iſobutylalkohol verwandt. Nach dreiſtündigem Erhitzen am Rückflußkühler und Verſchwinden der alkaliſchen Reaktion wird wie oben beſchrieben weiter aufgearbeitet. Der teils ölig braune, teils feſte gelbe Niederſchlag wird ausgeäthert und nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers aus Ligroin umkriſtalliſiert. Das Rohprodukt bildet verfilzte gelbe Kriſtallſchuppen vom Schmp. 114°.

Das aus Ligroin mit Tierkohle umkriſtalliſierte Reinprodukt bildet blaßgelbe, gut ausgeprägte lange Nadeln vom Schmp. 122°.

Analyſen:

CH-Beſtimmung: (Mikrobeſt. d. Inſtituts für Feinchemie.)
4,822 mg Sbſt. (abſ. trock.) gaben:
12,9 mg CO_2 und 1,97 mg H_2O.

N-Beſtimmung: (Mikrobeſt. d. Inſtituts für Feinchemie.)
2,733 mg Sbſt. (abſ. trock.) gaben:
0,162 ccm N_2 bei = 765 mm Hg u. t = 22°.
Reſt: 0,126 mg.

Ber. für $C_{24}H_{18}N_2S_2$ (M. G. 398,14):	Gefunden:
C = 72,36%	72,96%
H = 4,52%	4,57%
N = 7,04%	7.26%.

Molekular-Gewichtsbeſt. in Benzol: (Kryoskopiſch).
Die Meſſungen geſchahen im Beckmannapparat mit elektromagnetiſchem Rührer.
Ber. für $C_{24}H_{18}N_2S_2$ Molekulargew. = 398,14.
0,2408 g Sbſt. in 25 ccm Benzol gaben: d = 0,165°.
0,3328 g Sbſt. in 25 ccm Benzol gaben: d = 0,225°.
0,4313 g Sbſt. in 25 ccm Benzol gaben: d = 0,290°.
Molekulargew. gef. 340,0 344,5 346,4.

Verſuche zur Reduktion von Azodiphenylſulfid.

20 g Zinnchlorür werden in 10 ccm Eiseſſig durch Sättigen mit HCl-Gas in Löſung gebracht und mit 3 g des Azokörpers in

wenig Eiseſſiglöſung verſetzt. Zur Vollendung der Reaktion erhitzt man 1 Stunde auf dem Waſſerbad, dampft den Eiseſſig ab und extrahiert den mit viel konz. KOH im Überſchuß verſetzten Rückſtand mit Benzol. Nach dem Abdeſtillieren des Benzols verbleibt ein bräunliches kriſtallines Produkt, welches nach dem Umkriſtalliſieren aus Ligroin weiße Nadeln vom Schmp. 98° bildet. Ein Miſchſchmelzpunkt mit Aminodiphenylſulfid (vom Schmp. 98°) zeigt nicht die geringſte Depreſſion. Der Azokörper wird demnach bei der Reduktion an der N N-Bindung zu Aminodiphenyl aufgeſpalten. Bei der Reduktion bildeten ſich bei längerem Stehen an der Luft rot gefärbte Oxydationsprodukte (Azoxyverbindungen?), die ſich mit Äther extrahieren laſſen, aus dieſem jedoch als einheitliches Produkt nicht wiederzugewinnen ſind.

Die Löſung des Azodiphenylſulfids in konz. Schwefelſäure iſt tief blauviolett. In verdünnter H_2SO_4 und verdünnter HCl ſowie konz. HCl iſt der Körper unlöslich. In Eiseſſig iſt er in der Hitze mit gelber Farbe löslich, kriſtalliſiert jedoch beim Erkalten wieder aus. Erhitzen mit PbO_2 ergab keine Veränderung.

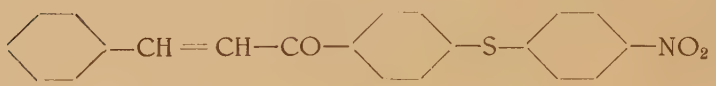
Reduktion des Azodiphenylſulfids mit Zn-Staub.

1,5 g Azoverbindung werden in Eiseſſig heiß gelöſt und wieder abkühlen laſſen, bis ſie eben beginnen, wieder auszufallen. Nun verſetzt man portionsweiſe mit der drei- bis vierfachen Menge Zn-Staub, wobei anfangs eine ſehr heftige Reaktion eintritt. Nachdem aller Zn-Staub zugegeben iſt, wird die zuerſt tiefgelbe Löſung farblos. Man erhitzt noch 1—2 Stunden auf dem Waſſerbad und filtriert heiß vom Zn-Staub ab. Das Filtrat läßt man erkalten und verſetzt mit viel Waſſer. Es bildet ſich eine milchige Trübung, welche nach einigem Stehen lange weiße verfilzte Nadeln ausſcheidet. Der vorher abfiltrierte Zn-Staub wird mit Alkohol ausgekocht. Man läßt erkalten, filtriert vom gebildeten Zinkacetat ab und erhält auch aus dieſem Filtrat nach Zuſatz von reichlich Waſſer eine milchige Trübung, welche nach einiger Zeit ebenfalls verfilzte weiße Nadeln abſcheidet.

Schmelzpunkt 91—92°.

Der Körper ist äußerst unbeständig. Schon nach einer halben Stunde beginnt er sich zu zersetzen; selbst bei Aufbewahrung im evakuierten braunen Trockenexsikkator. Er wird zuerst gelb, dann grün, und zum Schluß rotbraun, wahrscheinlich infolge primärer Bildung der Azoxyverbindung und nachheriger Zersetzung. In ätherischer und wässriger Lösung ist er einige Stunden haltbar; doch zersetzt er sich auch dort allmählich unter Gasentwicklung.

4'-(p-Nitro-phenthiol)-chalkon.



Darstellung:

Ein Mol des 4-Nitrophenthiolacetophenons wird mit $1^1/_5$ Benzaldehyd in der eben ausreichenden Menge Äthylalkohol heiß gelöst. Man läßt bis zur eben beginnenden Wiederauskristallisation abkühlen, versetzt mit ca. 5 ccm einer frisch bereiteten gesättigten Natriummethylatlösung. Man erwärmt langsam bis zum plötzlich sichtbaren Farbenumschlag. Nach 24-stündigem Stehen fällt der Körper in hellgelben, mikroskopisch kleinen Kristallnadeln aus. Beim Umkristallisieren aus Ligroin bleibt ein weißer Rückstand, welcher vermutlich das Kondensationsprodukt mit zwei Molekülen Aldehyd darstellt, dessen Untersuchung jedoch nicht weiter verfolgt wurde.

Der Körper bildet schwefelfreie gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 142^0.

Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist dunkelrot bis rotorange und wird beim Stehen dunkler.

Analysen:

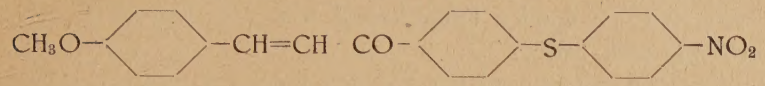
N-Bestimmung (Mikrobest. d. Institt. f. Feinchemie):

3,176 mg Sbst. gaben:

0,106 ccm N_2 bei 761 mm Hg-Druck und $t = 21{,}5^0$.

Ber. für $C_{21}H_{15}O_3NS$ (M. G. 361,12):	Gefunden:
$N = 3{,}87\,^0/_0$	$3{,}87\,^0/_0$.

4-Methoxy-4'-(p-Nitro-phenthiol)-chalkon.



Darſtellung:

Ein Mol des 4-Nitrophenthiolacetophenons wird mit $^1/_5$ Mol Anisaldehyd wie oben beſchrieben umgeſetzt. Es reſultieren gelbe Kriſtalle vom Schmp. 154°, welche im Licht nachdunkeln. Auch dieſer Körper wird durch Umkriſtalliſieren aus Ligroin gereinigt. Die Halochromie in konz. Schwefelſäure iſt dunkelrot und dunkelt beim Stehen nach.

Analyſe:

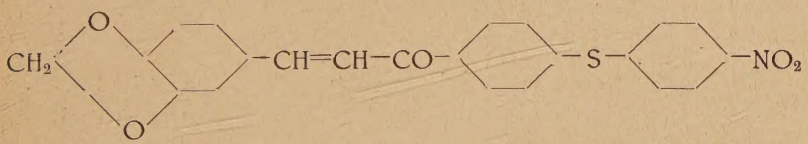
N-Beſtimmung (Mikrobeſt. [1]):

3,163 mg Sbſt. gaben:

0.106 ccm N_2 bei 763 Hg-Druck und t = 20°.

Ber. für $C_{22}H_{17}O_4NS$ (M. G. 375,14):	Gefunden:
N = 3,73%	3,92%.

3,4-Methylendioxy-4-(p-Nitro-phenthiol)-chalkon.



Darſtellung:

Ein Mol des 4-Nitrophenthiolacetophenons wird mit $^1/_5$ Mol Piperonal in der beim Benzaldehydkörper beſchriebenen Weiſe umgeſetzt. Die gelben Kriſtalle haben nach dem Umkriſtalliſieren aus Ligroin den Schmp. 174°.

Die Salzfarbe in konz. Schwefelſäure iſt rotviolett und dunkelt beim Stehen nach.

---

[1]) Die Beſtimmung wurde freundlicherweiſe von Herrn D. Hansen im Chemiſchen Inſtitut der Univerſität Bonn ausgeführt.

Analyse:

N-Bestimmung (Mikrobest. d. Inst. f. Feinchemie):
3,151 mg Sbst. gaben:
0,098 ccm N_2 bei 761 mm Hg-Druck und $t = 22{,}5^0$.

Ber. für $C_{22}H_{15}O_5NS$ (M. G. 405,12):	Gefunden:
$N = 3{,}46\,\%$	$3{,}59\,\%$.

Lebenslauf.

Ich, Ralph Dinklage, evangeliſcher Konfeſſion, bin geboren am 4. Juli 1906 zu Köln-Mülheim als Sohn des Fabrikanten Hermann Dinklage und ſeiner Ehefrau Leonie geb. Schreiber. Von Oſtern 1912 bis Oſtern 1923 beſuchte ich das Reform-Realgymnaſium Frankfurter Richtung zu Köln-Mülheim, einſchließlich Vorſchule. Von Oſtern 1923 bis Oſtern 1925 beſuchte ich die Kalkuhlſche Privat-Oberrealſchule in Oberkaſſel b. Bonn. Nachdem ich die Reifeprüfung vor einer Kommiſſion des Provinzialſchulkollegiums Koblenz beſtanden hatte, widmete ich mich in Köln bis Oſtern 1926 dem Studium der Chemie. Das Chemieſtudium ſetzte ich in Heidelberg fort, wo ich Anfang Mai 1927 das erſte Verbandsexamen ablegte. Anſchließend ging ich nach Bonn und beſtand das zweite Verbandsexamen Anfang Oktober 1928. Im Anſchluß an dieſes Examen begann ich mit vorliegender Arbeit, welche in ihrem praktiſchen Teil Anfang März 1930 fertiggeſtellt wurde.